

Bibliographic Information

3-arylpyrrolidin -2,4-dione derivatives. Bertram, Heinz Juergen; Fischer, Reiner; Krueger, Bernd Wieland; Erdelen, Christoph; Luerssen, Klaus; Schmidt, Robert R.; Santel, Hans Joachim. (Bayer A.-G., Germany). Eur. Pat. Appl. (1991), 47 pp. CODEN: EPXXDW EP 442077 A2 19910821 Designated States R: BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL. Patent written in German. Application: EP 90-123878 19901212. Priority: DE 90-4004496. CAN 115:207850 AN 1991:607850 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

Patent Family Information

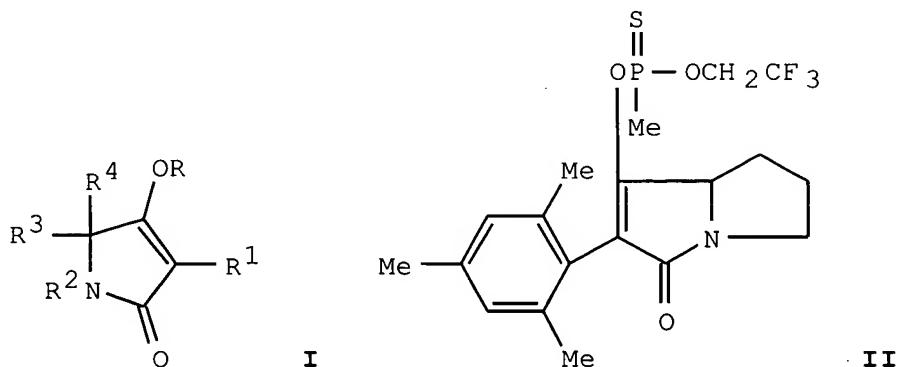
Patent No.	Kind	Date	Application No.	Date
EP 442077	A2	19910821	EP 1990-123878	19901212
EP 442077	A3	19920311		
EP 442077	B1	19951108		
R: BE, CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL				
DE 4004496	A1	19910822	DE 1990-4004496	19900214
BR 9100517	A	19911029	BR 1991-517	19910207
JP 04211056	A2	19920803	JP 1991-37727	19910208
JP 3038026	B2	20000508		

Priority Application Information

DE 1990-4004496 19900214

Abstract

Enol esters I [R = phosphinyl, thiophosphinyl, sulfonyl, carbamoyl, thiocarbamoyl, alkoxy carbonyl, alkylthiocarbonyl; R₁ = substituted Ph; R₂ = (un)substituted aliph.; R₃, R₄ = H, alkyl, alkoxyalkyl; R₂R₃ = alkylene] were prepd. I have insecticidal, acaricidal, and herbicidal activity. Thiophosphonate II was obtained in 52% yield by treating the pyrrolidinedione with MeP(S)(Cl)OCH₂CF₃.





Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 442 077 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **08.11.95**

21 Anmeldenummer: **90123878.2**

22 Anmeldetag: **12.12.90**

51 Int. Cl.⁸: **C07D 207/38, C07D 471/04, C07D 487/04, C07D 513/04, A01N 43/36, A01N 43/90, A01N 57/24, //(C07D471/04, 221:00,209:00),(C07D487/04, 209:00,209:00)**

54 **3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate als Insektizide und Herbizide.**

30 Priorität: **14.02.90 DE 4004496**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.08.91 Patentblatt 91/34

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
08.11.95 Patentblatt 95/45

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

56 Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 262 399
EP-A- 0 355 599
EP-A- 0 377 893
EP-A- 0 415 211
WO-A-88/04652**

73 Patentinhaber: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen (DE)

72 Erfinder: **Bertram, Heinz Jürgen, Dr.
Nesselroderstrasse 27
W-5300 Bonn (DE)
Erfinder: Fischer, Reiner, Dr.
Nelly-Sachs-Strasse 23
W-4019 Monheim 2 (DE)
Erfinder: Krüger, Bernd-Wieland, Dr.
Unterboschbach 19
W-5060 Bergisch Gladbach (DE)
Erfinder: Erdelen, Christoph, Dr.
Unterbüscherhof 22
W-5653 Leichlingen 1 (DE)
Erfinder: Lürssen, Klaus, Dr.
August-Kierspel-Strasse 145
W-5060 Bergisch Gladbach (DE)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 442 077 B1

LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE, Nr. 5, 1985,
Seiten 1095-1098, W. Inheim, DE;
R.SCHMIERER et al.: "Cyclisierung von N-Acyl-
alanin- und N-Acylglycinestern"

Erfinder: Schmidt, Robert R., Dr.
Im Waldwink 110
W-5060 Bergisch Gladbach (DE)
Erfinder: Santel, Hans-Joachim, Dr.
Grünstrasse 9a
W-5090 Leverkusen 1 (DE)

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide, Akarizide und Herbizide.

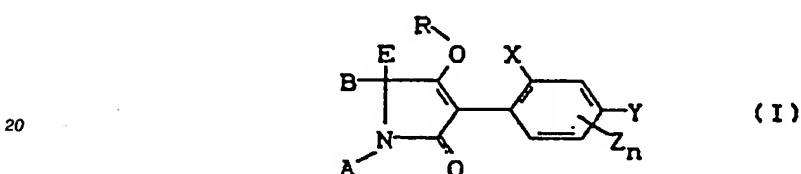
- 5 Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et. al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger Liebigs Ann. Chem. 1985 1095 synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

- 10 In EP-A 0 262 399 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist.

In EP-A-0 355 599, EP-A-0 377 893 und EP-A-0 415 211 werden strukturell ähnliche 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione mit insektiziden, akariziden, herbiziden und zum Teil auch fungiziden Eigenschaften beschrieben.

Es wurden nun neue 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate gefunden, die durch die Formel (I) dargestellt sind,

15



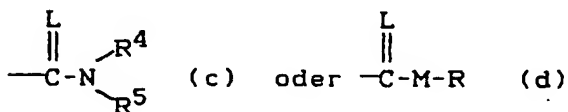
in welcher

- 25 A für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Nitro substituiertes Aryl-C₁-C₆-alkyl steht,
- 30 B und E unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxyalkyl stehen, oder
- A und B mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 4 bis 8-gliedrigen Zyklus bilden, der durch ein Schwefelatom, eine Sulfoxid- oder eine Sulfonylgruppe unterbrochen sein kann,
- 35 X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,
- Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl steht,
- Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy steht,
- n für eine Zahl von 0 - 3 steht,
- R für die Gruppen

40



45



steht,

in welchen

- 55 L und M jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen,
- R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-Alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₅-Alkenylthio, C₂-C₅-Alkylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro,

Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁴ und R⁵

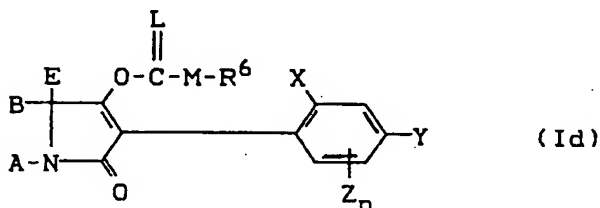
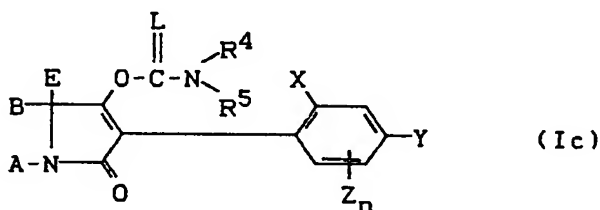
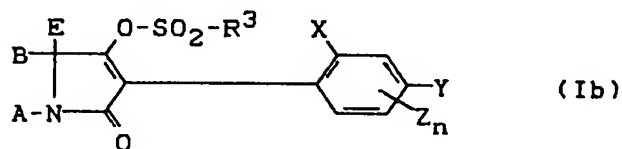
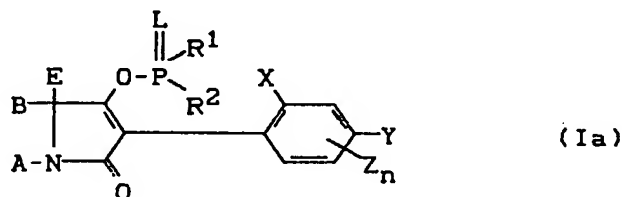
unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Benzyl stehen oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C₂-C₆-Alkylring stehen,

R⁶

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, das durch Sauerstoff unterbrochen sein kann für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Benzyl, für C₂-C₈-Alkenyl oder für C₂-C₅-Alkyl steht,

sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I), mit der Maßgabe, daß L und M nicht gleichzeitig für Sauerstoff stehen.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c) und (d) der Gruppe R der allgemeinen Formel (I) ergeben sich folgende hauptsächlichsten Strukturen (Ia) bis (Id):

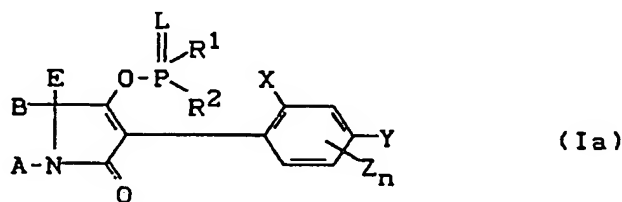


wobei

A, B, E, L, M, X, Y, Z_n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶

die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

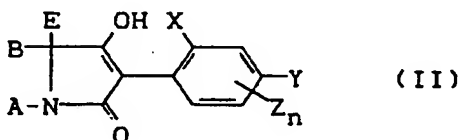
Weiterhin wurde gefunden, daß man 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (Ia)



in welcher

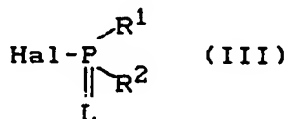
A, B, E, L, X, Y, Z, R¹, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man

15 A) 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (II) bzw. deren Enole



in welcher

25 A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben mit Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (III)



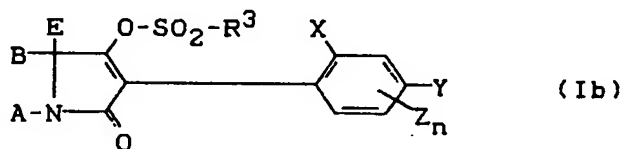
35 in welcher

L, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators umgesetzt.

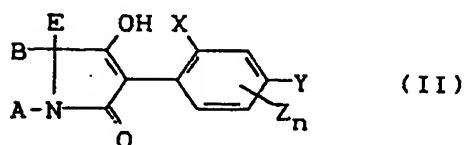
40 B) Außerdem wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ib)



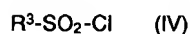
50 in welcher

A, B, E, X, Y, Z, R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben, erhält, wenn man Verbindungen der Formel (II)

55

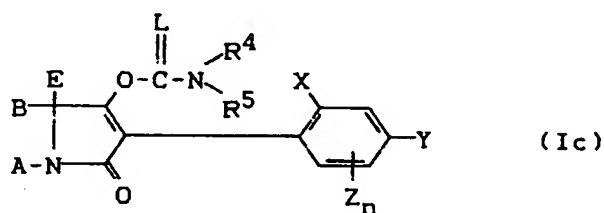


in welcher
A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (IV)

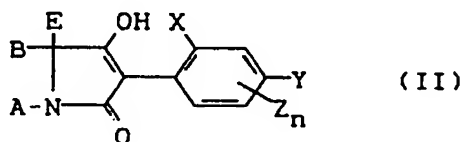


in welcher
 R^3 die oben angegebene Bedeutung hat
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
eines Säurebindemittels,
umsetzt.

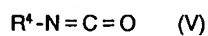
C) Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ic)



in welcher
A, B, E, L, X, Y, Z, R^4 , R^5 und n die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man Verbindungen der Formel (II),

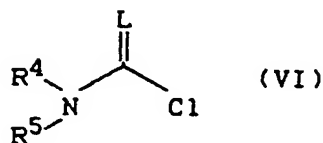


in welcher
A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
a) mit Isocyanaten der allgemeinen Formel (V)



in welcher
 R^4 die oben angegebene Bedeutung hat
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart
eines Katalysators

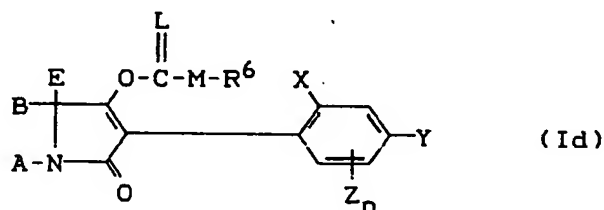
β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der allgemeinen Formel (VI)



in welcher
L, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels,

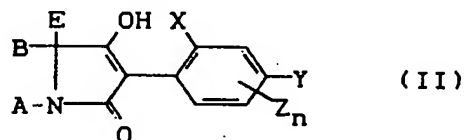
umsetzt.

D) Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Id)



in welcher

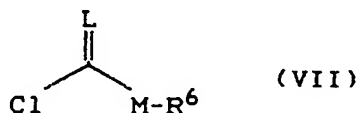
A, B, E, L, M, R⁶, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man Verbindungen der Formel (II)



in welcher

A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben

α) mit Chlormonothioameisensäureestern, Chlorameisensäurethioestern oder Chlordithioameisensäure-
reestern der allgemeinen Formel VII



in welcher

L, M, R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umsetzt,

oder

β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel VIII

R⁶-Hal (VIII)

in welcher

R^6 die oben angegebene Bedeutung hat

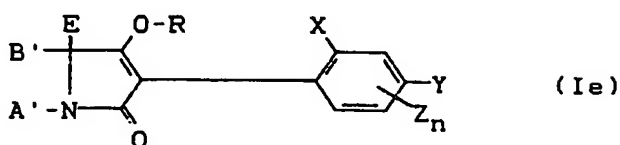
und

Hal für Chlor, Brom, Jod

steht,

umsetzt.

E) Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ie)



in welcher

E, R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

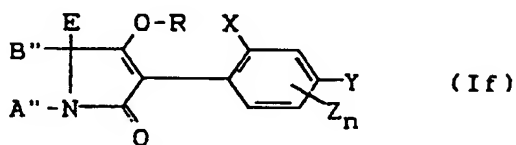
E für Wasserstoff steht

und

A', B' zusammen für $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{SO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $\text{CH}_2-\text{SO}-\text{CH}_2-$ stehen,

erhält,

wenn man Verbindungen der Formel (If)



in welcher

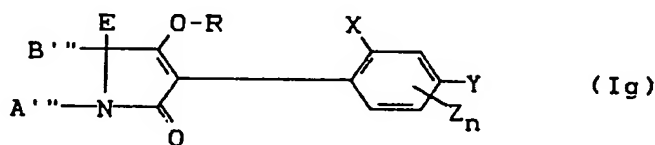
E, R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben

E für Wasserstoff steht

und

A'', B'' zusammen für $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ und $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ stehen, mit annähernd äquimolaren Mengen eines Oxidationsmittels gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

F) Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ig)



in welcher

E, R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

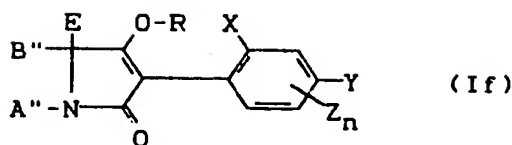
E für Wasserstoff steht

und

A''', B''' zusammen für $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-$ stehen,

erhält,

wenn man Verbindungen der Formel (If)



in welcher

E, R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben

10 E für Wasserstoff steht
und

A'', B'' zusammen für -CH₂-CH₂-S-CH₂-, -CH₂-S-CH₂-CH₂- und -CH₂-S-CH₂- stehen,
mit mindestens doppelt äquimolaren Mengen eines Oxidationsmittels gegebenenfalls in Gegenwart eines
Verdünnungsmittels umgesetzt.

15 Überraschenderweise wurde gefunden, daß die neuen 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I)
sich durch hervorragende insektizide, akarizide und herbizide Wirkungen auszeichnen.

Bevorzugt sind 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I), in welcher

A für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₀-
Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl,
20 C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff-
und/oder Schwefelatomen unterbrochen sein kann oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-
C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro substituiertes Aryl-C₁-C₄-alkyl steht,
B und E unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-
C₆-Alkoxyalkyl stehen

25 oder

A und B mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 4- bis 7-
gliedrigen Zyklus bilden, der durch ein Schwefelatome, oder durch eine Sulfoxid- bzw.
Sulfonylgruppe unterbrochen sein kann,

X für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy steht,

30 Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0 - 3 steht,

R für die Gruppen

35



40



45

steht,

in welchen

L und M

50 R¹, R² und R³

jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl,
C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆)-Alkylamino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkenylthio,
C₂-C₄-Alkynylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor,
Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogen-
alkylthio, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy
oder Phenylthio stehen,

55

R⁴ und R⁵

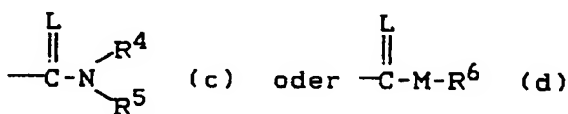
unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl,
C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebenenfalls durch
Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl, für

- gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Benzyl stehen,
- R⁶ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, das durch Sauerstoff unterbrochen sein kann für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Benzyl steht,
- 5 sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I), mit der Maßgabe, daß L und M nicht gleichzeitig für Sauerstoff stehen.
- Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I)
- 10 in welcher
- A für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl, Cycloalkyl mit 3-6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, isoPropyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Nitro substituiertes Aryl- C₁-C₃-alkyl steht,
- 15 B, E unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl stehen, oder
- A und B mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, einen 5-6-gliedrigen Zyklus bilden, der durch ein Schwefelatom oder durch eine Sulfoxid- bzw. Sulfonylgruppe unterbrochen sein kann,
- 20 X für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy steht,
- Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl steht,
- 25 Z für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy steht,
- n für eine Zahl von 0-3 steht,
- R für die Gruppen

30



35



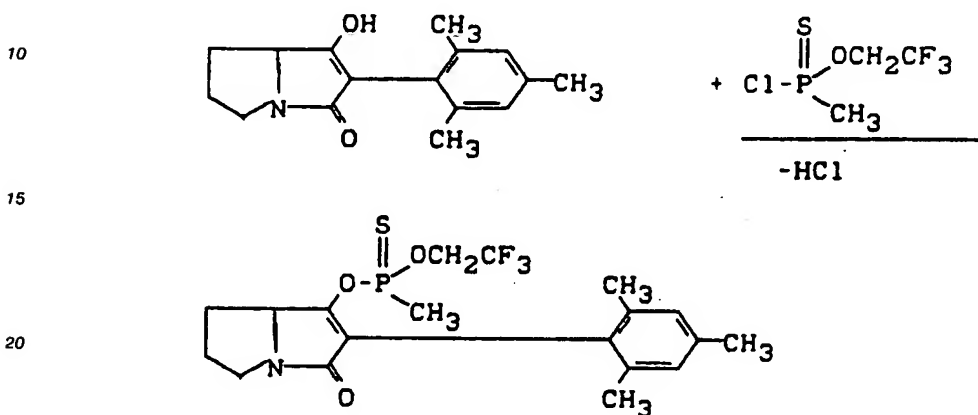
40

steht,
in welchen

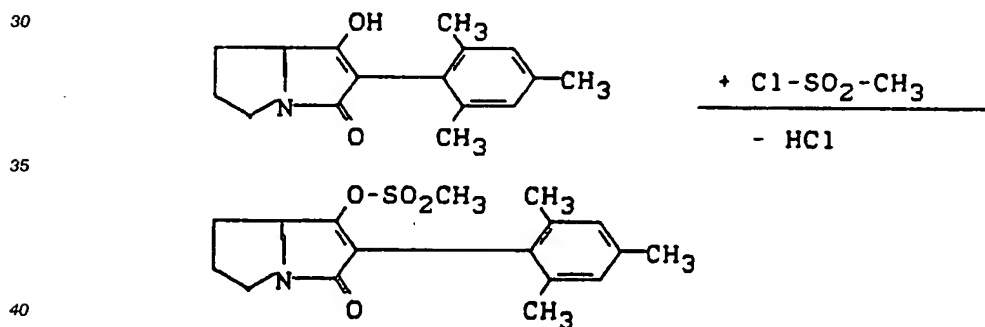
- 45 L und M jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen,
- R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-Alkyl)amino, C₁-C₄-Alkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₄-Fluoral-koxy, C₁-C₂-Chloralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio, C₁-C₂-Chloralkylthio, C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
- 50 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkoxy-(C₁-C₁₀)alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituier-tes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloge-nalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl stehen,
- 55 R⁶ für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, das durch Sauerstoff unterbrochen sein kann für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor,

Chlor, Brom, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl steht, sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I), mit der Maßgabe, daß L und M nicht gleichzeitig für Sauerstoff stehen.

- Verwendet man gemäß Verfahren (A) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-trimethylen-2,4-pyrrolidin-dion und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



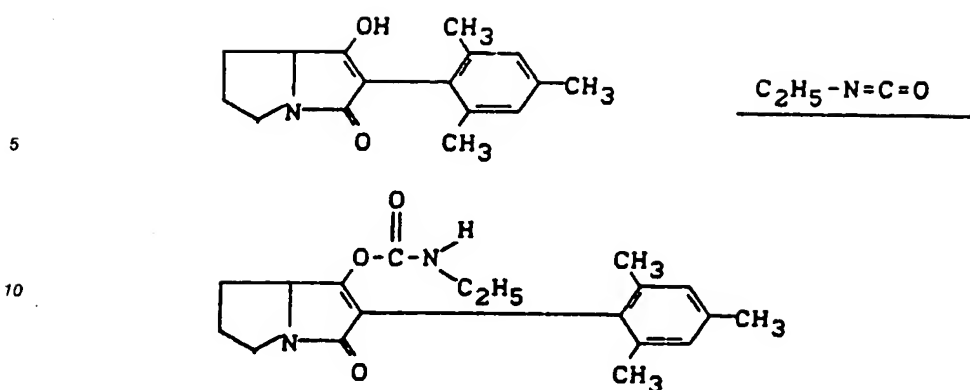
- 25 Verwendet man gemäß Verfahren (B) 3-(2,4,6-Trimethyl phenyl)-1,5-trimethylen-2,4-pyrrolidin-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



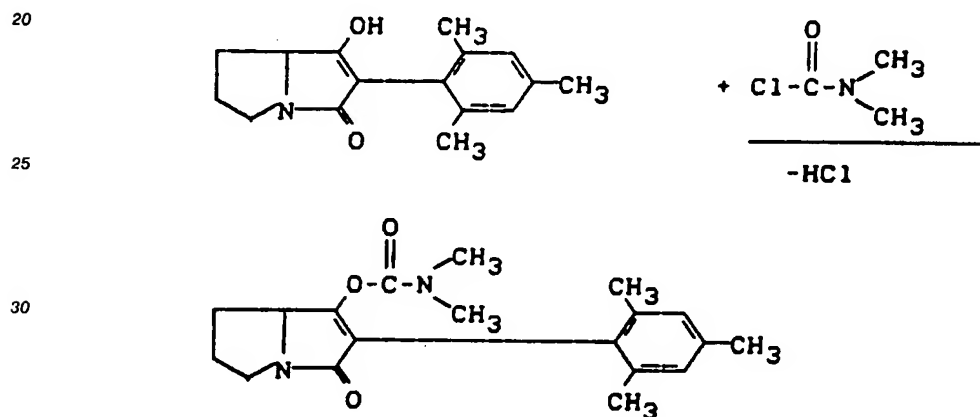
- Verwendet man gemäß Verfahren (C_a) 3-(2,4,6-Trimethyl phenyl)-1,5-trimethylen-2,4-pyrrolidin-dion und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

50

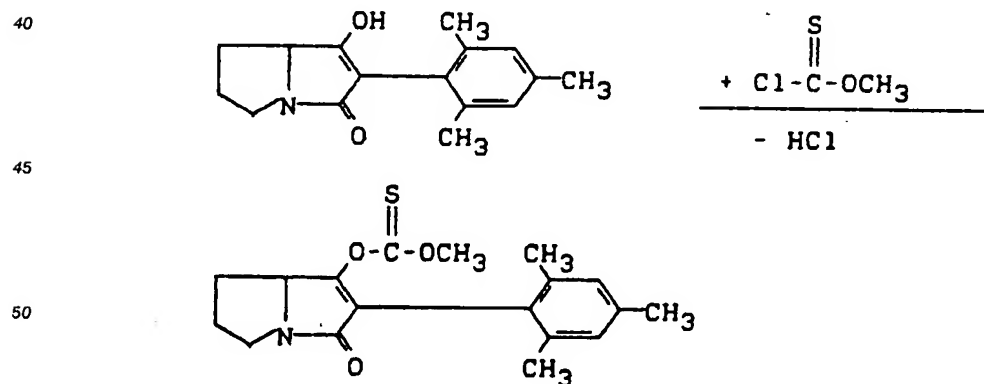
55



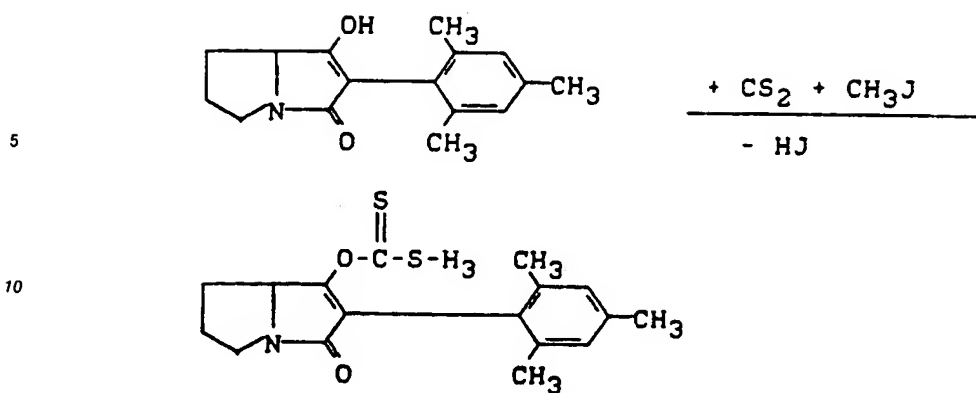
15 Verwendet man gemäß Verfahren (C_B) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-trimethylen-2,4-pyrrolidin-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:



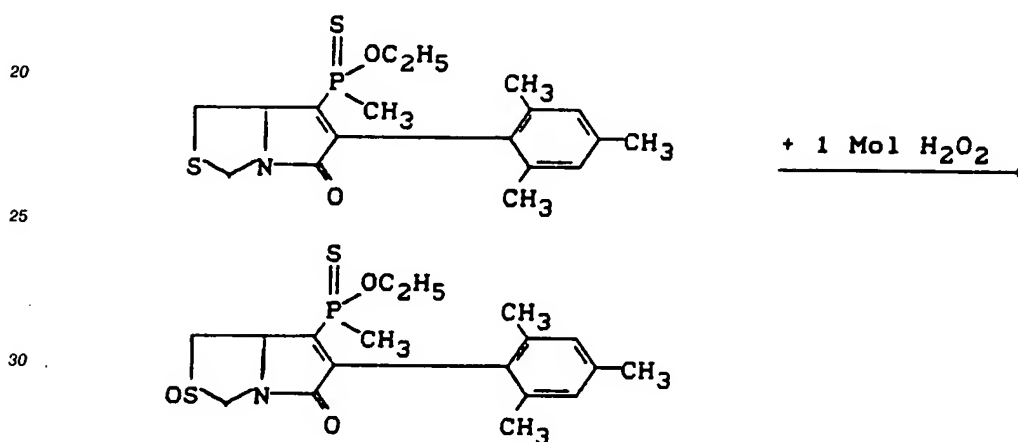
35 Verwendet man gemäß Verfahren (D_a) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-tetramethylen-2,4-pyrrolidin-dion und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:



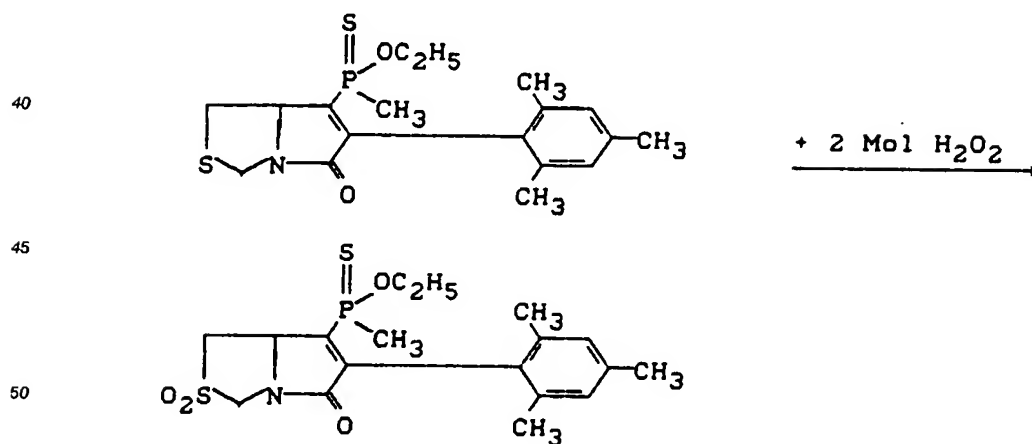
55 Verwendet man gemäß Verfahren (D_B) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-tetramethylen-2,4-pyrrolidin-dion, Schwefelkohlenstoff und Methyljodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:



Verfahren (E) kann wie folgt wiedergegeben werden:

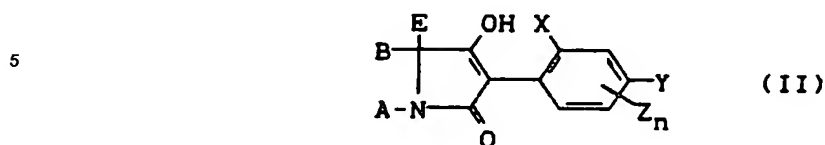


35 Verfahren (F) kann wie folgt wiedergegeben werden:

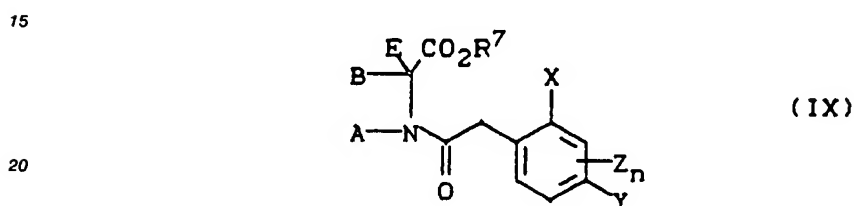


55

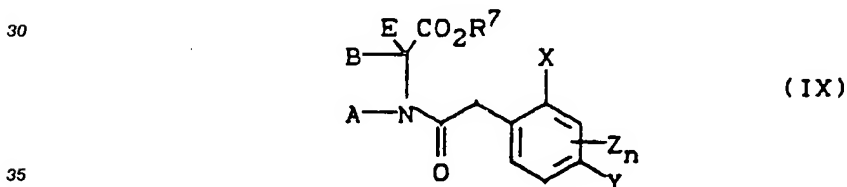
Die bei den obigen Verfahren (A)-(D) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)



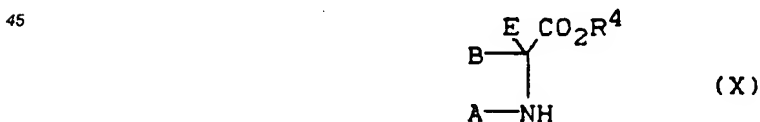
10 in welcher
A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben, sind neu, aber Gegenstand früherer eigener
Anmeldungen. So erhält man Verbindungen der Formel (II) wenn man
N-Acylaminosäureester der Formel (IX)



25 in welcher A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und
R⁷ für Alkyl steht,
in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.
Die bei dem obigen Verfahren als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IX)

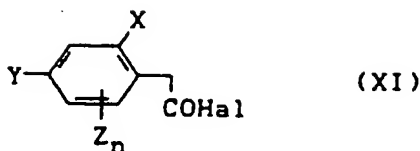


in welcher
A, B, E, X, Y, Z, n und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben sind teilweise bekannt oder lassen sich
40 nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen. So erhält man z.B. Acyl-aminosäuree-
ster der Formel (II), wenn man
a) Aminosäureester der Formel (X),



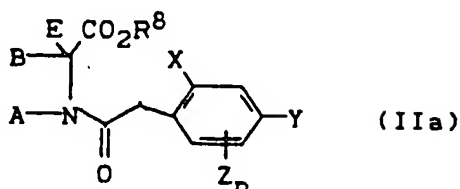
50 in welcher
R⁴ für Wasserstoff (Xa) und Alkyl (Xb) steht
und
A, B und E die oben angegebene Bedeutung haben mit Phenyllessigsäurehalogeniden der Formel (XI)

55



in welcher
X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
und

Hal für Chlor oder Brom steht,
acyliert (Chem. Reviews 52 237-416 (1953));
oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (IIa),



in welcher
A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
und

R⁸ für Wasserstoff steht,
verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968).

Beim Herstellungsverfahren A) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Struktur (Ia) auf 1 Mol der Verbindung (II), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (III) bei Temperaturen zwischen -40 und 150 °C, vorzugsweise zwischen -10 und 110 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

Beim Herstellungsverfahren B) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (II) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid (IV) bei 0 bis 150 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung II dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren B kann gegebenenfalls unter Phasen-Transfer-Bedingungen gearbeitet werden (W.J. Spillane et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans I, (3) 677-9 (1982)). In diesem Fall setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (II) 0,3 bis 1,5 Mol Sulfonsäurechlorid (IV), bevorzugt 0,5 Mol bei 0 bis

150 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C um. Als Phasen-Transfer-Katalysatoren können z.B. alle quartären Ammoniumsalze verwendet werden, vorzugsweise Tetraoctylammoniumbromid und Benzyltriethylammoniumchlorid. Als organische Lösungsmittel können in diesem Fall alle unpolaren inerten Lösungsmittel dienen, bevorzugt werden Benzol und Toluol eingesetzt.

- 5 Beim Herstellungsverfahren C_a setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel II ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (V) bei 0 bis 100 °C, vorzugsweise bei 20 bis 50 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide.

- Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

Beim Herstellungsverfahren C_B setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (II) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid bzw. Thiocarbamidsäurechlorid der Formel (VI) bei 0 bis 150 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C um.

- 15 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

- Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung II dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

- 25 Beim Herstellungsverfahren D_a setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (II) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (VII) bei 0 bis 120 °C, vorzugsweise bei 20 bis 60 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.

- 30 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung II dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

- 35 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

- Beim Herstellungsverfahren D_B setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (II) die äquimolare Menge bzw. einen Überschuß Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50 °C und insbesondere bei 20 bis 30 °C.

Oft ist es zweckmäßig zunächst aus der Verbindung der Formel (II) durch Zusatz eines Deprotonierungsmittels (wie z.B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen, Man setzt die Verbindung (II) solange mit Schwefelkohlenstoff um bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. mehrstündiges Rühren bei Raumtemperatur.

- 45 Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (VIII) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70 °C und insbesondere bei 20 bis 50 °C. Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

- 50 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) werden die Ausgangsstoffe der Formel (If) und das entsprechende Oxidationsmittel in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach den üblichen Methoden.

- Als Oxidationsmittel kommen für das erfindungsgemäße Verfahren (E) alle schwefeloxidierenden Reagenzien in Frage, z.B. Halogen wie Chlor und Brom und deren wäßrige Lösungen, Alkaliperoxide wie Natriumperoxid und Kaliumperoxid, Salze von Halogensauerstoffsäuren wie Kaliumchlorat, Kaliumbromat, Natriumperjodat und Natriumperborat, weiterhin anorganische Persalze wie Kaliumpermanganat, Kaliumperoxodisulfat und Kaliumperoxomonosulfat, aber auch H₂O₂ in Gegenwart von Übergangsmetallsalzen wie Natriumwolframat und Ammoniummolybdat. Weiterhin verwendbar sind organische Peroxide wie tert.-

Butylhydroperoxid aber auch organische Persäuren wie Peressigsäure, Perpropionsäure und m-Chlorperbenzoesäure (MCPBA).

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (E) alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, außerdem organische Säuren wie Essigsäure und Propionsäure und Wasser.

Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, so können die Reaktionstemperaturen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen liegen die Reaktionstemperaturen zwischen -30°C und $+150^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C .

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) werden die Ausgangsstoffe der Formel (If) und das entsprechende Oxidationsmittel in angenähert doppelt äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, das Oxidationsmittel in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach den üblichen Methoden.

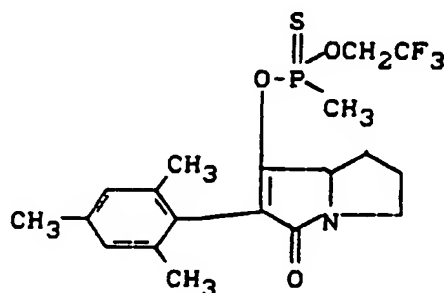
Als Oxidationsmittel kommen für das erfindungsgemäße Verfahren (F) alle schwefeloxidierenden Reagenzien in Frage, z.B. Halogen wie Chlor und Brom und deren wäßrige Lösungen, Alkaliperoxide wie Natriumperoxid und Kaliumperoxid, Salze von Halogensauerstoffsäuren wie Kaliumchlorat, Kaliumbromat, Natriumperjodat und Natriumperborat, weiterhin anorganische Persalze wie Kaliumpermanganat, Kaliumperoxodisulfat und Kaliumperoxomonosulfat, aber auch H_2O_2 in Gegenwart von Übergangsmetallsalzen wie Natriumwolframat und Ammoniummolybdat. Weiterhin verwendbar sind organische Peroxide wie tert.-Butylhydroperoxid aber auch organische Persäuren wie Peressigsäure, Perpropionsäure und m-Chlorperbenzoesäure (MCPBA).

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (F) alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, außerdem organische Säuren wie Essigsäure und Propionsäure und Wasser.

Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, so können die Reaktionstemperaturen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen liegen die Reaktionstemperaturen zwischen -30°C und $+150^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C .

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Beispiel 1



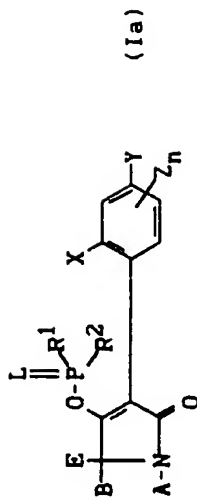
11,1 g 3-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-1,5-trimethylen-2,4-pyrrolidin-dion (0,04 Mol), 7 g (0,05 Mol) Kaliumcarbonat und 0,5 g (DABCO) (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) (4,5 mmol) werden in 100 ml Acetonitril suspendiert und bei 20°C mit 9,5 g (0,05 Mol) Methanthiophosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) versetzt und einen Tag bei 20°C gerührt. Anschließend wird der Feststoff abgesaugt und die Lösung einrotiert. Der Rückstand wird über Kieselgel filtriert (Laufmittel: Hexan: Essigsäureethylester = 8:2).

Man erhält 8,9 g (52 % der Theorie)

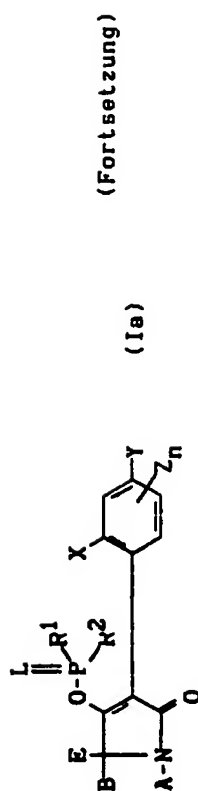
4-(2,2,2-Trifluoroethoxy-methanthiophosphoryl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,5-trimethylen-3-pyrrolin-2-on vom


Schmelzpunkt 109°C.

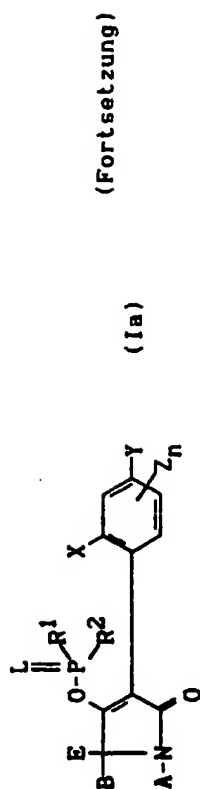
Analog werden erhalten:



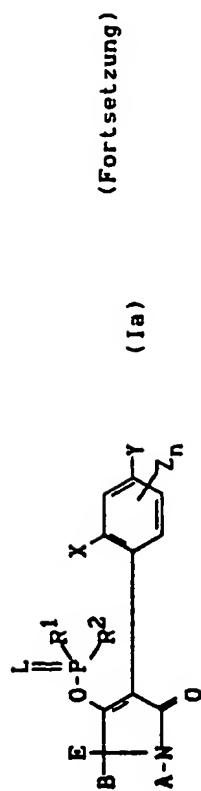
Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	R ¹	R ₂	A	B	E	physik. Daten
2	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	OC ₂ H ₅	nC ₃ H ₇ S	-(CH ₂) ₃ -		H	n _D ²⁰ 1,5662
3	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₃ -		H	n _D ²⁰ 1,5382
4	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	SCH ₂ -C(CH ₃) ₃	-(CH ₂) ₃ -		H	n _D ²⁰ 1,5636
5	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OCH ₃	-(CH ₂) ₃ -		H	n _D ²⁰ 1,5344
6	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -		H	n _D ²⁰ 1,5507
7	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₃ H ₇ -i	-(CH ₂) ₃ -		H	Fp: 32°C
8	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₄ H ₉ -sec	-(CH ₂) ₃ -		H	Fp: 89°C
9	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₄ H ₉ -iso	-(CH ₂) ₃ -		H	
10	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OCH ₃	-(CH ₂) ₃ -		H	Fp: 40°C
11	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OC ₃ H ₇ -i	-(CH ₂) ₃ -		H	
12	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OC ₄ H ₉ -sec	-(CH ₂) ₃ -		H	
13	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OC ₄ H ₉ -i	-(CH ₂) ₃ -		H	





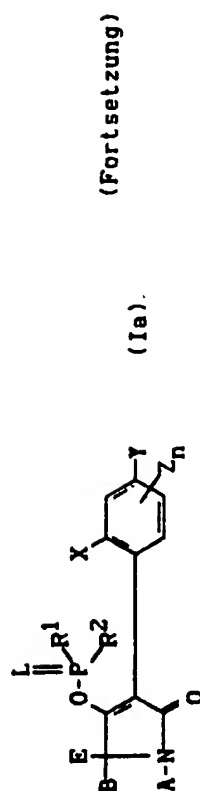
Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	R ¹	R ₂	A	B	E	physik. Daten
14	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	SCH ₃	-(CH ₂) ₄ -		H	n _D ²⁰ 1,5662
15	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -		H	
16	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ -i	-(CH ₂) ₄ -		H	
17	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	SC ₂ H ₄ CH=CH ₂	-(CH ₂) ₄ -		H	
18	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	SC ₂ H ₄ C≡CH	-(CH ₂) ₄ -		H	
19	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	SC ₄ H ₉ -sec.	-(CH ₂) ₄ -		H	
20	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	SC ₄ H ₉ -iso	-(CH ₂) ₄ -		H	
21	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	 S	-(CH ₂) ₄ -		H	
22	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	SC ₃ H ₇ -n	-(CH ₂) ₄ -		H	
23	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -		H	Fp.: 35° C



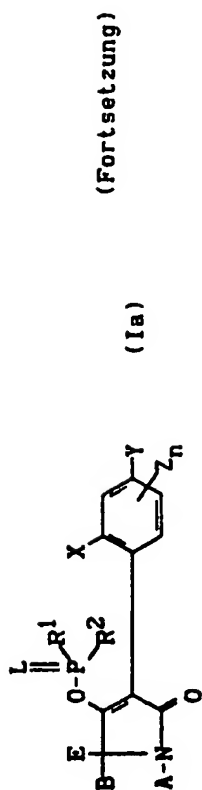
Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	R ¹	R ₂	A	B	E	physik. Daten
24	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S		OC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -	H	H	
25	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -i	H	H	
26	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₃ H ₇ -i		H	H	
27	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅		-(CH ₂) ₄ -	H	H	
28	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	OC ₂ H ₅		-(CH ₂) ₄ -	H	H	
29	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	n-C ₄ H ₉		-(CH ₂) ₄ -	H	H	



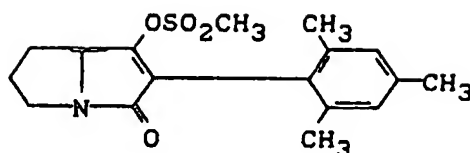
Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	R ¹	R ₂	A	B	E	physik. Daten
30	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -		H	Fp. 42° C
31	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OCH ₃	-(CH ₂) ₄ -		H	n _D ²⁰ 1,5757
32	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -		H	Fp. 75° C
33	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₃ H ₇ -i	-(CH ₂) ₄ -		H	Fp. 32° C
34	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OCH ₃		H	H	n _D ²⁰ 1,5515
35	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	H	n _D ²⁰ 1,5076
36	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₂ H ₅		H	H	n _D ²⁰ 1,5505



Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	R ¹	R ₂	A	B	E	physik. Daten
37	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₃ H ₇ -i		H	H	n _D ²⁰ 1,5452
38	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	H	n _D ²⁰ 1,5194
39	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OCH ₃	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	H	n _D ²⁰ 1,5328
40	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	H	n _D ²⁰ 1,5237
41	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -		H	Fp. 42° C
42	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	OC ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ -i	-(CH ₂) ₃ -		H	n _D ²⁰ 1,5392
43	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₃ -		H	
44	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	SCH(CH ₃)C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -		H	n _D ²⁰ 1,5412
45	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	C ₂ H ₅ O	SCH(CH ₃)C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -		H	n _D ²⁰ 1,5405

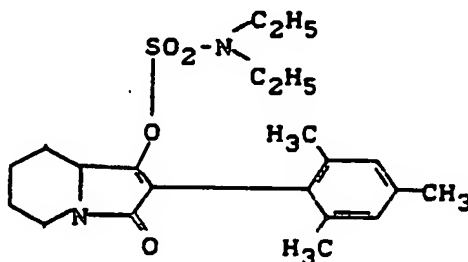


Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	R ¹	R ₂	A	B	E	physik. Daten
46	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	C ₂ H ₅ O	SC ₃ H ₇ -i	-(CH ₂) ₃ -		H	
47	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₃ O	SC ₃ H ₇ -i	-(CH ₂) ₃ -		H	
48	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	n-C ₄ H ₉ O	SC ₃ H ₇ -i	-(CH ₂) ₃ -		H	
49	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₃ O	SC ₄ H ₉ -sek	-(CH ₂) ₃ -		H	
50	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	n-C ₄ H ₉	SC ₄ H ₉ -sek	-(CH ₂) ₃ -		H	

Beispiel 51

2,58 g (0,01 Mol) 3-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-1,5-trimethylen-2,4-pyrrolidin-dion werden in 20 ml absolutem Dimethylformamid bei Raumtemperatur suspendiert. Man versetzt portionsweise mit 0,3 g einer 80 %igen Natriumhydridsuspension in Paraffinöl. Es wird solange nachgerührt, bis die Wasserstoff-Entwicklung beendet ist. Dann wird auf 10 °C abgekühlt und mit 1,6 g (0,014 Mol) Methansulfonsäurechlorid versetzt. Man rührt 1 Stunde bei Raumtemperatur nach und rührt dann in 100 ml dest. Wasser ein, man extrahiert mit Methylenchlorid (3 mal), wäscht die organische Phase einmal mit 40 ml 5 %iger Salzsäure, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und zieht danach das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab.

Zur Reinigung des Rohproduktes wird chromatographiert (Laufmittelgemisch: Essigester/Cyclohexan 1:1) Ausbeute: 2,51 g (75 %) der Titelverbindung

Beispiel 52

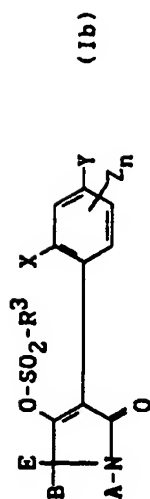
2,71 g (0,01 Mol) 3-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-1,5-tetramethylen-2,4-pyrrolidin-dion werden in 15 ml Toluol suspendiert. Es werden nacheinander 62 mg (0,2 mmol) tetra-Butylammoniumbromid, 0,86 g (0,005 Mol) Diethylsulfamoylchlorid und 15 ml 30 gew.-%ige Natronlauge zugegeben.

Unter kräftigem Rühren wird auf 50 °C gebracht. Bei dieser Temperatur läßt man 1,5 Stunden reagieren. Dann wird mit 100 ml Methylenchlorid und 100 ml Wasser versetzt, die organischen Phasen werden abgetrennt, die wäßrige Phase wird 2 mal mit Methylenchlorid nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet.

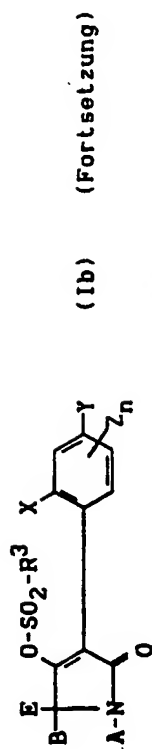
Zur Reinigung wird chromatographiert (Laufmittel: Essigester/Cyclohexan 1:3)


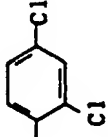
Ausbeute: 400 mg (10 %) farbloses, zähes Öl

Analog werden erhalten:



Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	R ³	A	B	E	physik. Daten
53	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₃ -		H	Fp. 115-118°C
54	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -		H	Fp. 163-165°C
55	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		-(CH ₂) ₄ -		H	
56	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		-(CH ₂) ₃ -		H	Fp. 116-118°C
57	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		-(CH ₂) ₃ -		H	
58	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		-(CH ₂) ₃ -		H	Fp. 123-126°C
59	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CHCl ₂	-(CH ₂) ₃ -		H	
60	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		-(CH ₂) ₃ -		H	



Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	R ³	A	B	E	physik. Daten
61	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₂ - 	-(CH ₂) ₄ -		H	Fp. 151-154° C
62	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		-(CH ₂) ₄ -		H	
63	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	n-C ₄ H ₉	-(CH ₂) ₄ -		H	
64	Cl	CH ₃	6-Cl	CH ₃	-(CH ₂) ₃ -		H	
65	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₃ -		H	
66	Cl	H	6-Cl	n-C ₄ H ₉	-(CH ₂) ₃ -		H	
67	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃	n-C ₄ H ₉	-(CH ₂) ₃ -		H	
68	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	n-C ₁₂ H ₂₅	-(CH ₂) ₃ -		H	Fp. 65° C
69	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	n-C ₁₂ H ₂₅	-(CH ₂) ₄ -		H	Fp. 85-87° C

5

10

15

20

25

30

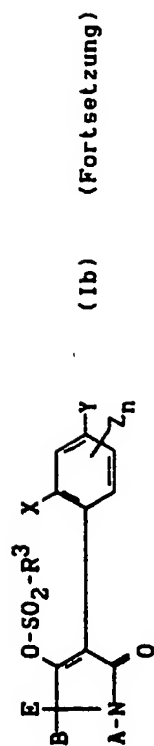
35

40

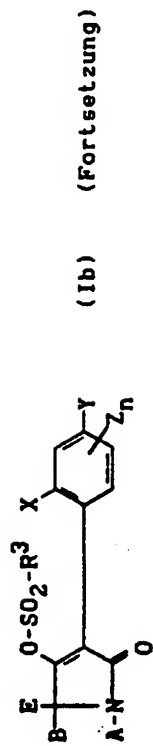
45

50

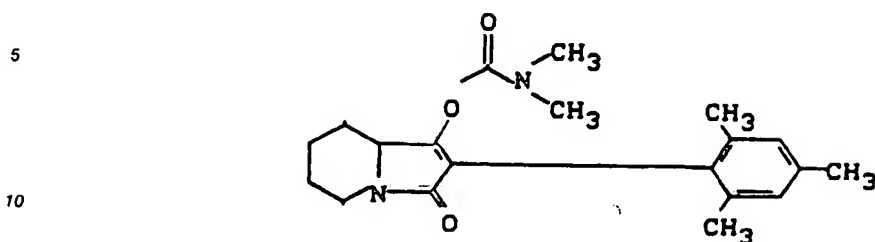
55



Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	R ³	A	B	E	physik. Daten
70	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		-(CH ₂) ₄ -	H	H	
71	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		-(CH ₂) ₄ -	H	H	
72	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃		H	H	
73	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃		H	H	



Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	R ³	A	B	E	physik. Daten
74	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	n-C ₄ H ₉		H	H	
75	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	n-C ₄ H ₉		H	H	
76	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		-(CH ₂) ₃ -		H	
77	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		-(CH ₂) ₃ -		H	
78	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		-(CH ₂) ₄ -		H	

Beispiel 79

- 15 2,71 g (0,001 Mol) 3-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-1,5-tetramethylen-2,4-pyrrolidin-dion werden in 15 ml absolutem Dimethylformamid bei Raumtemperatur suspendiert. Man versetzt portionsweise mit 0,3 g (0,01 Mol) einer 80 %igen Natriumhydridsuspension in Paraffinöl. Es wird solange nachgerührt, bis die Wasserstoff-Entwicklung beendet ist. Dann wird auf 10 °C abgekühlt und mit 1,23 g (0,013 Mol) Dimethylcarbamidsäurechlorid versetzt. Man läßt auf Raumtemperatur kommen, erwärmt auf 80 °C und rührt 1 Stunde bei dieser
- 20 Temperatur. Zur Aufarbeitung wird in 35 ml 1 %ige NaOH-Lösung eingerührt und 3 mal mit Methylchlorid extrahiert. Die organische Phase wird nacheinander mit 15 ml Wasser und 15 ml 5 %iger Salzsäure gewaschen und danach über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abtrennen des Trockenmittels und abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das Produkt durch Chromatographie gereinigt. (Laufmittel: Essigester/Cyclohexan 1:5)
- 25 Ausbeute: 3,2 g (94 %) der Titelverbindung
Analog werden erhalten:

30

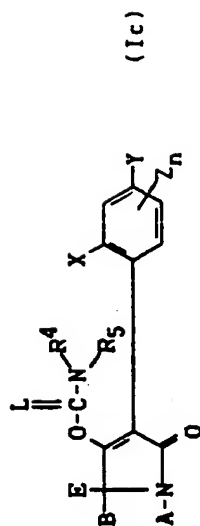
35


40

45

50

55



Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	R ⁴	R ⁵	A	B	E	physik. Daten
80	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -		H	Fp. 188-189°C
81	Cl	H	6-Cl	O	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -		H	Fp. 119-121°C
82	Cl	H	6-Cl	S	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -		H	Fp. 158-161°C
83	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₃ -		H	
84	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₃ -		H	
85	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₃ -		H	
86	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₃		-(CH ₂) ₃ -		H	
87	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	C ₃ H ₇ (n)	C ₃ H ₇ (n)	-(CH ₂) ₃ -		H	
88	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	-(CH ₂) ₅ -		-(CH ₂) ₃ -		H	
89	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		-(CH ₂) ₃ -		H	

5

10

15

20

25

30

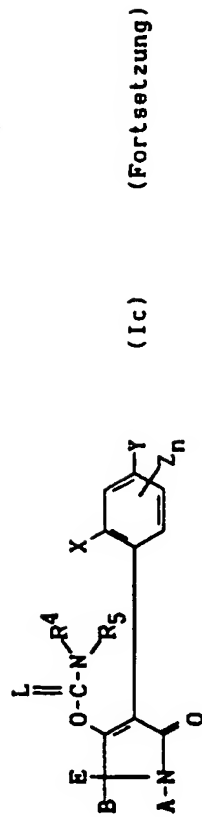
35


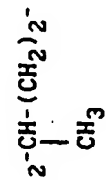
40

45

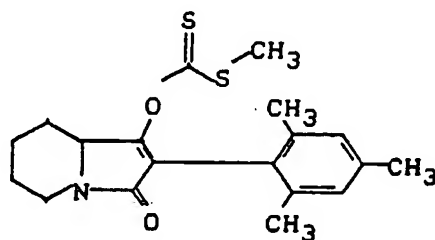
50

55



Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	R ⁴	R ₅	A	B	E	physik. Daten
90	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	-(CH ₂) ₅ -	-	-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₃ -	H	Fp. 112-116° C
91	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₃ -	H	Fp. 112-116° C
92	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅		-(CH ₂) ₃ -	-(CH ₂) ₃ -	H	Fp. 106-110° C
93	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	-(CH ₂) ₂ -CH-		-(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₃ -	H	

Beispiel 94



2,71 g (0,01 Mol) 3-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-1,5-tetramethylen-2,4-pyrrolidin-dion werden in 20 ml absolutem Dimethylformamid bei Raumtemperatur suspendiert. Man versetzt portionsweise mit 0,3 g einer 80 %igen Natriumhydridsuspension in Paraffinöl. Es wird solange nachgerührt, bis die Wasserstoff-Entwicklung beendet ist.

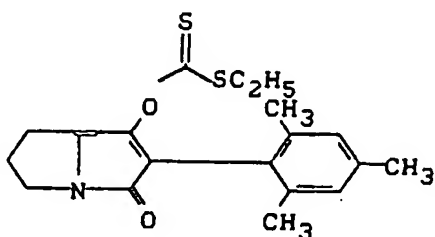
Dann werden 3 ml Schwefelkohlenstoff zugegeben und es wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es werden drei ml Methyljodid zugegeben und anschließend wird weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wird eine Mischung von 100 ml Wasser und 100 ml Methylenchlorid eingegossen, die wäßrige Phase wird abgetrennt und zweimal mit Methylenchlorid nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abtrennen des Trockenmittels und Abziehen des Lösungsmittels wird chromatographiert.

(Laufmittel: Essigester/Cyclohexan 4:1)

Ausbeute: 1,5 g (41,5 %) der Titelverbindung

Beispiel 95





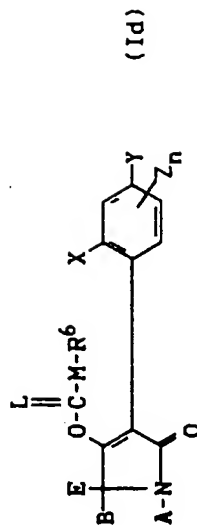
2,58 g (0,01 Mol) 3-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-1,5-trimethylen-2,4-pyrrolidin-dion werden in 20 ml absolutem Dimethylformamid bei Raumtemperatur suspendiert. Man versetzt portionsweise mit 0,3 g einer 80 %igen Natriumhydridsuspension in Paraffinöl. Es wird solange nachgerührt, bis die Wasserstoff-Entwicklung beendet ist.

Dann werden langsam 1,5 ml (0,014 Mol) Chlorthioameisensäure-S-ethylester zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann wird mit 100 ml Wasser versetzt, 3 mal mit Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase 1 mal mit 40 ml 5 %iger Salzsäure gewaschen, getrocknet und eingeeengt.

Ausbeute: 1,34 g (38,8 %)

Analog werden erhalten:

Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	M	R ₆	A	B	E	physik. Daten
96	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	O	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -		H	
97	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	S	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -		H	
98	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	S	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -		H	
99	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -		H	
100	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	i-C ₃ H ₇	-(CH ₂) ₄ -		H	
101	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	n-C ₄ H ₉	-(CH ₂) ₄ -		H	
102	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S		-(CH ₂) ₄ -		H	Fp. 140° C
103	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	-CH ₂ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₄ -		H	
104	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	-CH ₂ -C≡CH	-(CH ₂) ₄ -		H	Fp. 92-94° C
105	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	-CH ₂ -CH=CH ₂	-(CH ₂) ₃ -		H	Fp. 103-105° C
106	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -		H	
107	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	CH ₃			H	Fp. 141-142° C



Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblüttoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere der Klasse Arachnida und der Ordnung Milben (Acarina), die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Acarina z. B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptura oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma*

spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schild-
5 zecken, Lederzecken, Räude milben, Laufmilben.

Sie sind gegen normalsensible und resistente Arten und Stämme, sowie gegen alle parasitierenden und nicht parasitierenden Entwicklungsstadien der Ektoparasiten wirksam.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe akarizide Wirksamkeit aus. Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg gegen pflanzenschädigende Milben, wie beispielsweise gegen die
10 gemeine Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defolianten, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werdend. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

15 Charakteristisch für die erfindungsgemäßen Verbindungen ist, daß sie eine selektive Wirksamkeit gegen monokotyle Unkräuter im Vor- und Nachlaufverfahren (Pre- und Postemergence) bei guter Kulturpflanzenverträglichkeit aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

25 Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können
30 die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Dabei zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe neben einer hervorragenden Wirkung gegen Schäd-
35 pflanzen gute Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen, wie z.B. Weizen, Baumwolle, Sojabohnen, Citrusfrüchten und Zuckerrüben, und können daher als selektive Unkrautbekämpfungsmittel eingesetzt werden.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und syntheti-
40 sche Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen
45 Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine; z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssig-
50 keiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B.

gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier und/oder schaumzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-
 5 Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol,
 10 Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Képhaline und Lécithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

15 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden oder Fungiziden vorliegen. Zu den
 20 Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte
 25 Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

30 Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Milben, Zecken usw. auf dem Gebiet der Tierhaltung und Viehzucht, wobei durch die Bekämpfung der Schädlinge bessere Ergebnisse, z.B. höhere Milchleistungen, höheres Gewicht, schöneres Tierfell, längere Lebensdauer usw. erreicht werden können.

Die Anwendung der erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe geschieht auf diesem Gebiet in bekannter Weise wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten,
 35 durch dermale bzw. äußerliche Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion sowie ferner durch das "feed-through"-Verfahren. Daneben ist auch eine Anwendung als Formkörper (Halsband, Ohrmarke) möglich.

40 Beispiel A

Phaedon-Larven-Test

45 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid/P-Verb.: Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

50 Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (Phaedon cochleariae) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

55 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (1), (2), (4), (59).

Beispiel B

Plutella-Test

- 5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid/P-Verb.: Aceton
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether
- Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (Plutella maculipennis) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.
- Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.
- 15 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (2)

Beispiel C

Nephotettix-Test

- Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid/P-Verb.: Aceton
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether
- Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 25 Reiskeimlinge (Oryza sativa) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven der Grünen Reiszikade (Nephotettix cincticeps) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.
- 30 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.
- Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (1, (4), (53), (59).

Beispiel D

Spodoptera-Test

- Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid/P-Verb.: Aceton
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether
- 40 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Eulenfalters (Spodoptera frugiperda) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.
- 45 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.
- Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (2).
- 50

Beispiel E

Pre-emergence-Test

- 55 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Aceton
 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (1), (4), (53), (56), (58), (60).

Beispiel F

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

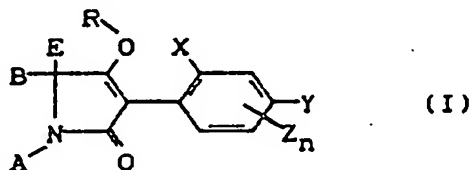
Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 % = totale Vernichtung

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (1), (4), (53), (60), (85), (88).

Patentansprüche

1. 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I)



in welcher

A für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkynyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxyl, Nitro substituiertes Aryl-C₁-C₆-alkyl steht, unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxyalkyl stehen

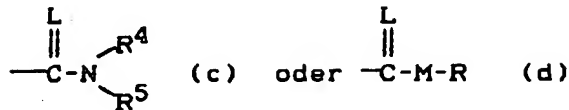
oder

A und B mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 4 bis 8-gliedrigen Zyklus bilden, der durch ein Schwefelatom, eine Sulfoxid- oder eine Sulfonylgruppe unterbrochen sein kann,

X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy steht,
 n für eine Zahl von 0 - 3 steht,
 R für die Gruppen



steht,
 in welchen

L und M

R¹, R² und R³

jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen,
 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-C₁-C₈-Alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₅-Alkenylthio, C₂-C₅-Alkynylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁴ und R⁵

unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Benzyl steht oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C₂-C₆-Alkylenring stehen,

R⁶

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, das durch Sauerstoff unterbrochen sein kann für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Benzyl, für C₂-C₈-Alkenyl oder für C₂-C₅-Alkynyl steht,

sowie die enantiomerenreinen Formen in Verbindungen der Formel (I), mit der Maßgabe, daß L und M nicht gleichzeitig für Sauerstoff stehen.

2. 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

A für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkynyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff und/oder Schwefelatomen unterbrochen sein kann oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro substituiertes Aryl-C₁-C₄-alkyl steht,

B, E unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxyalkyl stehen

oder

A und B mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 4 bis 7-gliedrigen Zyklus bilden, der durch ein Schwefelatomen, oder durch eine Sulfoxid- bzw. Sulfonylgruppe unterbrochen sein kann,

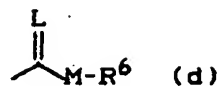
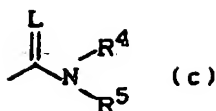
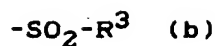
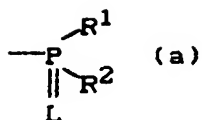
X für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0 - 3 steht,

R für die Gruppen



steht
in welchen

L und M

R¹, R² und R³

jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen,
unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆)-Alkylamino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkenylthio, C₂-C₄-Alkylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁴ und R⁵

unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Benzyl steht,

R⁶

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, das durch Sauerstoff unterbrochen sein kann für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl, oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Benzyl steht,

sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I), mit der Maßgabe, daß L und M nicht gleichzeitig für Sauerstoff stehen.

3. 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1,
in welcher

A

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl, Cycloalkyl mit 3-6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatomen unterbrochen sein kann oder gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Brom-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Trifluormethyl-, Nitro substituiertes Aryl-C₁-C₃-alkyl steht,

B, E

unabhängig voneinander für Wasserstoff-, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxyalkyl stehen,

oder

A und B

mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, einen 5-6-gliedrigen Zyklus bilden, der durch ein Schwefelatom oder durch eine Sulfoxid- bzw. Sulfonylgruppe unterbrochen sein kann,

X

für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy steht,

Y

für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl steht,

Z

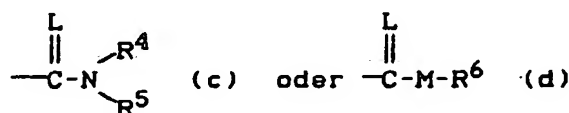
für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy steht,

n

für eine Zahl von 0-3 steht,

R

für die Gruppen



steht,

in welchen

L und M

R¹, R² und R³

jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₄-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Chloralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio, C₁-C₂-Chloralkylthio, C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁴ und R⁵

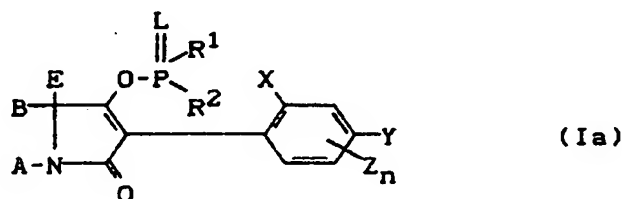
unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkoxy-(C₁-C₁₀)-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl stehen,

R⁶

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, das durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl steht,

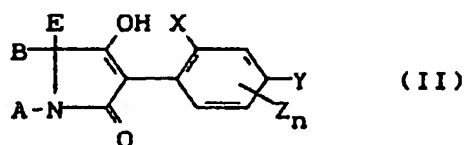
sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I), mit der Maßgabe, daß L und M nicht gleichzeitig für Sauerstoff stehen.

4. Verfahren zur Herstellung von 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Erhalt von Verbindungen der Struktur (Ia)



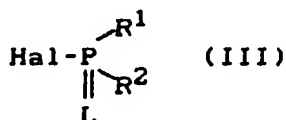
in welcher

A, B, E, L, X, Y, Z, R¹, R² und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (II) bzw. deren Enole



in welcher

A, B, E, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,
mit Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (III)



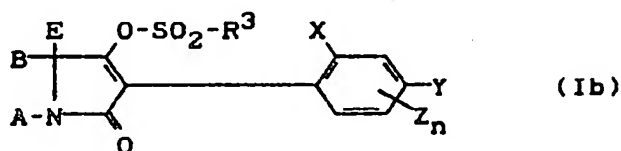
in welcher

L, R¹ und R² die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben
und

Hal für Halogen steht,

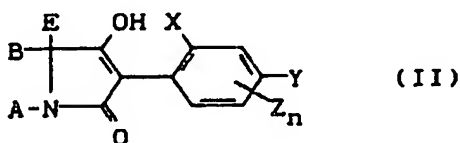
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib)



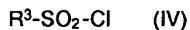
in welcher

A, B, E, X, Y, Z, R³ und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (II)



in welcher

A, B, E, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben
mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (IV)

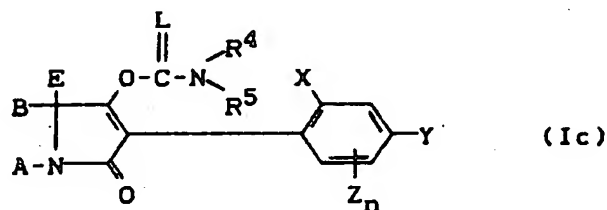


in welcher

R³ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,

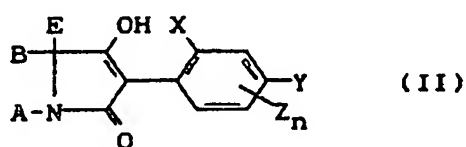
umsetzt,

oder, daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic)



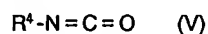
10 in welcher

A, B, E, L, X, Y, Z, R⁴, R⁵ und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (II),



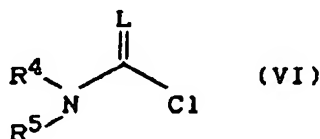
20 in welcher

A, B, E, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben
α) mit Isocyanaten der allgemeinen Formel (V)



in welcher

R⁴ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Katalysators umsetzt
oder
β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der allgemeinen Formel (VI)

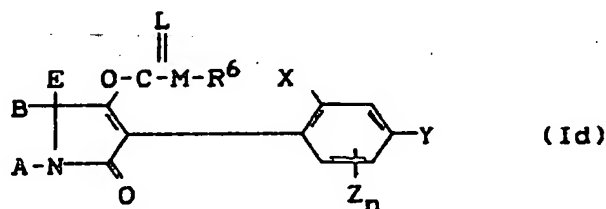


40 in welcher

L, R⁴ und R⁵ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels,

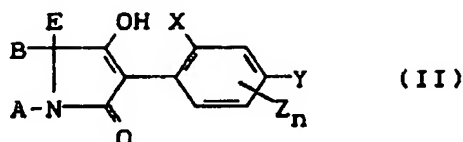
umsetzt,

oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Id)



55 in welcher

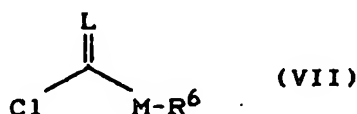
A, B, E, L, M, R⁶, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (II)



10 in welcher

A, B, E, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben

α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der allgemeinen Formel VII



20 in welcher

L, M, R⁶ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

oder

β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel VIII

R⁶-Hal (VIII)

30 in welcher

R⁶ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat

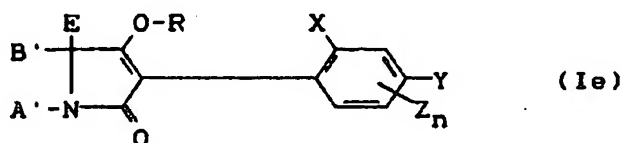
und

Hal für Chlor, Brom, Jod

steht,

umsetzt.

oder, daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ie)



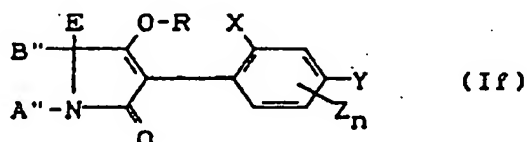
45 in welcher

R, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

E für Wasserstoff steht

und

50 A', B' zusammen für -CH₂-CH₂-SO-CH₂-, -CH₂-SO-CH₂-CH₂- oder -CH₂-SO-CH₂- stehen,
Verbindungen der Formel (If)



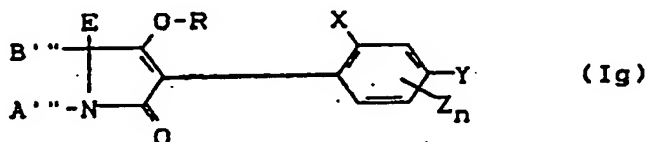
in welcher

R, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben

E für Wasserstoff steht

und

A'', B'' zusammen für -CH₂-CH₂-S-CH₂-, -CH₂-S-CH₂-CH₂- oder -CH₂-S-CH₂- stehen, mit annähernd äquimolaren Mengen eines Oxidationsmittels gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt, oder, daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ig)

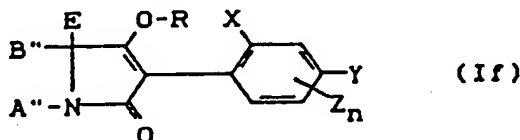


in welcher

R, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

E für Wasserstoff steht und

A'', B'' zusammen für -CH₂-CH₂-SO₂-CH₂-, -CH₂-SO₂-CH₂-CH₂- oder -CH₂-SO₂-CH₂- stehen, Verbindungen der Formel (If)



in welcher

R, X, Y, Z und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutung haben

E für Wasserstoff steht

und

A'', B'' zusammen für -CH₂-CH₂-S-CH₂-, -CH₂-S-CH₂-CH₂- und -CH₂-S-CH₂- stehen, mit mindestens doppelt äquimolaren Mengen eines Oxidationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

5. Insektizide, akarizide und herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivat der Formel (I).

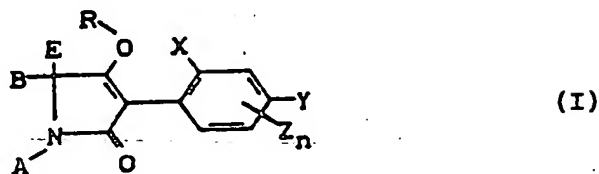
6. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren und/oder Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) auf Insekten und/oder Spinnentiere und/oder Unkräuter und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.

7. Verwendung von 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivaten der Formel (I) zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren und/oder Unkräutern.

8. Verfahren zur Herstellung von insektiziden und/oder akariziden und/oder herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I), mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

Claims

1. 3-Arylpyrrolidine-2,4-dione derivatives of the formula (I)



in which

A represents optionally halogen-substituted straight-chain or branched C₁-C₁₂-alkyl, C₃-C₈-alkenyl, C₃-C₈-alkynyl, C₁-C₁₀-alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-alkylthio-C₂-C₈-alkyl, cycloalkyl which has 3-8 ring atoms and which can be interrupted by oxygen and/or sulphur, or represents aryl-C₁-C₆-alkyl which is optionally substituted by halogen, C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-haloalkyl, C₁-C₆-alkoxy or nitro,

B and E independently of one another represent hydrogen or straight-chain or branched C₁-C₁₂-alkyl or C₁-C₈-alkoxyalkyl

or

A and B together with the nitrogen or carbon atom to which they are bonded form a 4 to 8-membered cycle which can be interrupted by a sulphur atom or a sulfoxide or a sulphonyl group,

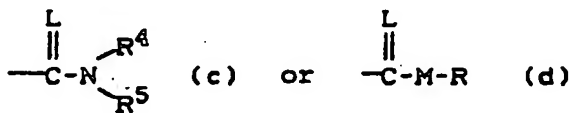
X represents C₁-C₆-alkyl, halogen or C₁-C₆-alkoxy,

Y represents hydrogen, C₁-C₆-alkyl, halogen, C₁-C₆-alkoxy or C₁-C₃-halogenoalkyl,

Z represents C₁-C₆-alkyl, halogen or C₁-C₆-alkoxy,

n represents a number from 0 - 3,

R represents the groups



in which

L and M in each case represent oxygen or sulphur,

R¹, R² and R³ independently of one another represent C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-alkoxy, C₁-C₈-alkylamino, di-(C₁-C₈)-alkylamino, C₁-C₈-alkylthio, C₂-C₅-alkenylthio, C₂-C₅-alkynylthio or C₃-C₇-cycloalkylthio, each of which is optionally substituted by halogen, or represent phenyl, benzyl, phenoxy or phenylthio, each of which is optionally substituted by halogen, nitro, cyano, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-halogenoalkoxy, C₁-C₄-alkylthio, C₁-C₄-halogenoalkylthio, C₁-C₄-alkyl or C₁-C₄-halogenoalkyl,

R⁴ and R⁵ independently of one another represents C₁-C₂₀-alkyl, C₁-C₂₀-alkoxy, C₂-C₈-alkenyl or C₁-C₂₀-alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, each of which is optionally substituted by halogen, or represents phenyl which is optionally substituted by halogen, C₁-C₂₀-halogenoalkyl, C₁-C₂₀-alkyl or C₁-C₂₀-alkoxy, or represents benzyl which is optionally substituted by halogen, C₁-C₂₀-alkyl, C₁-C₂₀-halogenoalkyl or C₁-C₂₀-alkoxy, or together represent a C₂-C₆-alkylene ring which is optionally interrupted by oxygen,

R⁶ represents C₁-C₂₀-alkyl which is optionally substituted by halogen and which can be interrupted by oxygen, or represents phenyl which is optionally substituted by halogen; C₁-C₂₀-halogenoalkyl or C₁-C₂₀-alkoxy, or represents benzyl which is optionally substituted by halogen, C₁-C₂₀-halogenoalkyl or C₁-C₂₀-alkoxy, or represents C₂-C₈-alkenyl, or represents C₂-C₅-alkinyl,

as well as the pure enantiomeric forms in compounds of the formula (I), with the proviso that L and M do not simultaneously represent oxygen.

2. 3-Arylpyrrolidine-2,4-dione derivatives of the formula (I) according to Claim 1,

in which

A represents optionally halogen-substituted straight-chain or branched C₁-C₁₀-alkyl, C₃-C₆-alkenyl, C₃-C₆-alkinyl, C₁-C₈-alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₆-polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₈-alkylthio-C₂-C₆-alkyl, cycloalkyl which has 3-7 ring atoms and which can be interrupted by 1-2 oxygen and/or sulphur atoms, or represents aryl-C₁-C₄-alkyl which is optionally substituted by halogen, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-haloalkyl, C₁-C₄-alkoxy or nitro,

B and E independently of one another represent hydrogen or straight-chain or branched C₁-C₁₀-alkyl or C₁-C₆-alkoxyalkyl,

or

A and B together with the nitrogen or carbon atom to which they are bonded form a 4 to 7-membered cycle which can be interrupted by a sulphur atom, or by a sulfoxide or sulphonyl group,

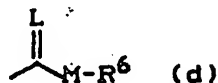
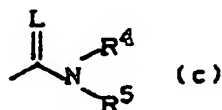
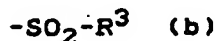
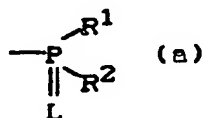
X represents C₁-C₄-alkyl, halogen or C₁-C₄-alkoxy,

Y represents hydrogen, C₁-C₆-alkyl, halogen, C₁-C₄-alkoxy or C₁-C₂-halogenoalkyl,

Z represents C₁-C₄-alkyl, halogen or C₁-C₄-alkoxy,

n represents a number from 0-3,

R represents the groups



in which

L and M in each case represent oxygen or sulphur,

R¹, R² and R³ independently of one another represent C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₆-alkylamino, di-(C₁-C₆)-alkylamino, C₁-C₆-alkylthio, C₃-C₄-alkenylthio, C₂-C₄-alkinylthio or C₃-C₆-cycloalkylthio, each of which is optionally substituted by halogen, or represent phenyl, benzyl, phenoxy or phenylthio, each of which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, nitro, cyano, C₁-C₃-alkoxy, C₁-C₃-halogenoalkoxy, C₁-C₃-alkylthio, C₁-C₃-halogenoalkylthio, C₁-C₃-alkyl or C₁-C₃-halogenoalkyl,

R⁴ and R⁵ independently of one another represent C₁-C₂₀-alkyl, C₁-C₂₀-alkoxy, C₂-C₂-alkenyl or C₁-C₂₀-alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, each of which is optionally substituted by halogen; or represent phenyl which is optionally substituted by halogen, C₁-C₅-halogenoalkyl, C₁-C₅-alkyl or C₁-C₅-alkoxy, or represent benzyl which is optionally substituted by halogen, C₁-C₅-alkyl, C₁-C₅-halogenoalkyl or C₁-C₅-alkoxy,

R⁶ represents C₁-C₂₀-alkyl which is optionally substituted by halogen and which can be interrupted by oxygen, or represents phenyl which is optionally substituted by halogen, C₁-C₅-halogenoalkyl or C₁-C₅-alkoxy, or represents benzyl which is optionally substituted by halogen, C₁-C₅-halogenoalkyl or C₁-C₅-alkoxy,

as well as the pure enantiomeric forms of compounds of the formula (I), with the proviso that L and M

do not simultaneously represent oxygen.

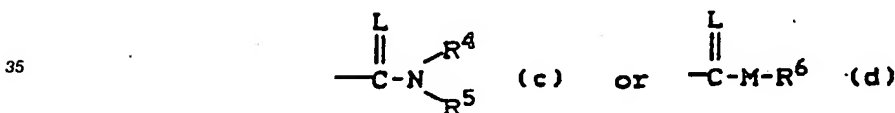
3. 3-Arylpyrrolidine-2,4-dione derivatives of the formula (I) according to Claim 1,
in which

- 5 A represents optionally halogen-substituted straight-chain or branched C₁-C₈-alkyl, C₃-C₄-alkenyl, C₃-C₄-alkynyl, C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₆-alkylthio-C₂-C₄-alkyl, cycloalkyl which has 3-6 ring atoms and which can be interrupted by 1-2 oxygen and/or sulphur atoms, or represents aryl-C₁-C₃-alkyl which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, methyl, ethyl, propyl, iso-propyl, methoxy, ethoxy, trifluoromethyl or nitro,
- 10 B and E independently of one another represent hydrogen or straight-chain or branched C₁-C₈-alkyl or C₁-C₄-alkoxyalkyl,
- or
- 15 A and B together with the nitrogen or carbon atom to which they are bonded form a 5-6-membered cycle which can be interrupted by a sulphur atom or by a sulfoxide or sulphonyl group,
- X represents methyl, ethyl, propyl, i-propyl, fluorine, chlorine, bromine, methoxy or ethoxy,
- Y represents hydrogen, methyl, ethyl, propyl, i-propyl, butyl, i-butyl, tert.-butyl, fluorine, chlorine, bromine, methoxy, ethoxy or trifluoromethyl,
- 20 Z represents methyl, ethyl, i-propyl, butyl, i-butyl, tert.-butyl, fluorine, chlorine, bromine, methoxy or ethoxy,
- n represents a number from 0-3,
- R represents the groups

25



30



35

in which

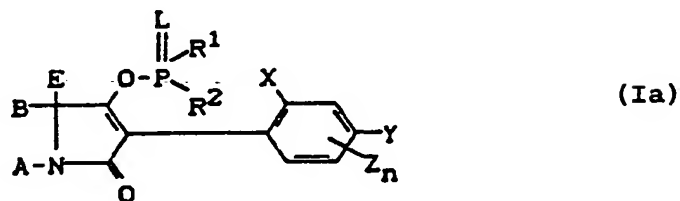
- 40 L and M in each case represent oxygen or sulphur,
- R¹, R² and R³ independently of one another represent C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-alkoxy, C₁-C₄-alkylamino, di-(C₁-C₄-alkyl)-amino or C₁-C₄-alkylthio, each of which is optionally substituted by fluorine or chlorine, or represent phenyl, benzyl, phenoxy or phenylthio, each of which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, nitro, cyano, C₁-C₂-alkoxy, C₁-C₄-fluoroalkoxy, C₁-C₂-chloroalkoxy, C₁-C₂-alkylthio, C₁-C₂-fluoroalkylthio, C₁-C₂-chloroalkylthio or C₁-C₃-alkyl,
- 45 R⁴ and R⁵ independently of one another represent C₁-C₁₀-alkyl, C₁-C₁₀-alkoxy or C₁-C₁₀-alkoxy-(C₁-C₁₀)-alkyl, each of which is optionally substituted by fluorine, chlorine or bromine, or represent phenyl which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, C₁-C₂₀-halogenoalkyl, C₁-C₂₀-alkyl or C₁-C₄-alkoxy; or represent benzyl which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-halogenoalkyl or C₁-C₄-alkoxy,
- 50 R⁶ represents C₁-C₁₀-alkyl which is optionally substituted by fluorine, chlorine or bromine and which can be interrupted by oxygen, or represents phenyl which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, C₁-C₄-halogenoalkyl or C₁-C₄-alkoxy, or represents benzyl which is optionally substituted by fluorine, chlorine, bromine, C₁-C₄-halogenoalkyl or C₁-C₄-alkoxy,
- 55

as well as the pure enantiomeric forms of compounds of the formula (I), with the proviso that L and M

do not simultaneously represent oxygen.

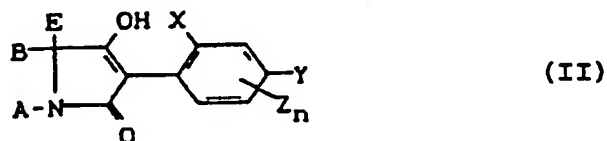
4. Process for the preparation of 3-arylpyrrolidine-2,4-dione derivatives of the formula (I) according to Claim 1,

characterized in that, to obtain compounds of the structure (Ia)



in which

A, B, E, L, X, Y, Z, R¹, R² and n have the meaning given in Claim 1, 3-aryl-pyrrolidine-2,4-diones of the formula (II) or their enols



in which

A, B, E, X, Y, Z and n have the meaning given in Claim 1, are reacted with phosphorus compounds of the general formula (III)

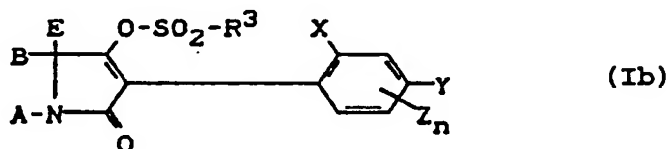


in which

L, R¹ and R² have the meaning given in Claim 1 and

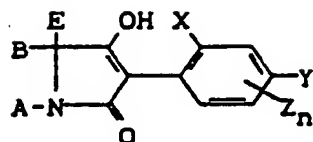
Hal represents halogen,

if appropriate in the presence of a diluent and if appropriate in the presence of an acid-binding agent, or in that, to obtain compounds of the formula (Ib)



in which

A, B, E, X, Y, Z, R³ and n have the meaning given in Claim 1, compounds of the formula (II)



(II)

in which

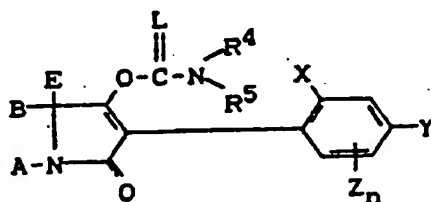
A, B, E, X, Y, Z and n have the meaning given in Claim 1
are reacted with sulphonyl chlorides of the general formula (IV)



in which

R³ has the meaning given in Claim 1,
if appropriate in the presence of a diluent and if appropriate in the presence of an acid-binding agent,

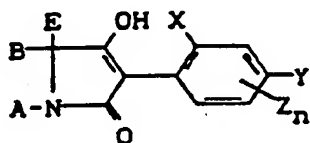
or in that, to obtain compounds of the formula (Ic)



(Ic)

in which

A, B, E, L, X, Y, Z, R⁴, R⁵ and n have the meaning given in Claim 1,
compounds of the formula (II)

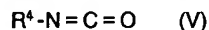


(II)

in which

A, B, E, X, Y, Z and n have the meaning given in Claim 1
are reacted

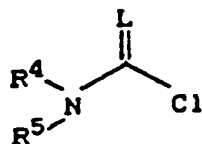
α) with isocyanates of the general formula (V)



in which

R⁴ has the meaning given in Claim 1,
if appropriate in the presence of a diluent and if appropriate in the presence of a catalyst,
or

β) with carbamoyl chlorides or thiocarbamoyl chlorides of the general formula (VI)



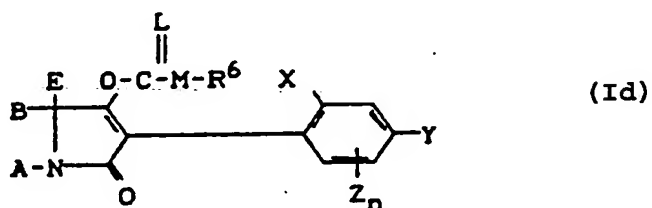
(VI)

in which

L, R⁴ and R⁵ have the meaning given in Claim 1,

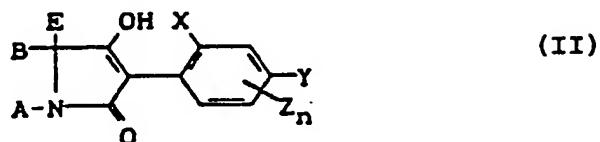
if appropriate in the presence of a diluent and if appropriate in the presence of an acid-binding agent,

or in that, to obtain compounds of the formula (Id)



in which

A, B, E, L, M, R⁶, X, Y, Z and n have the meaning given in Claim 1, compounds of the formula (II)



in which

A, B, E, X, Y, Z and n have the meaning given in Claim 1

are reacted

α) with chloromonothioformic esters or chlorodithioformic esters of the general formula VII



in which

L, M and R⁶ have the meaning given in Claim 1,

if appropriate in the presence of a diluent and if appropriate in the presence of an acid-binding agent,

or

β) with carbon disulphide and subsequently with alkyl halides of the general formula VIII

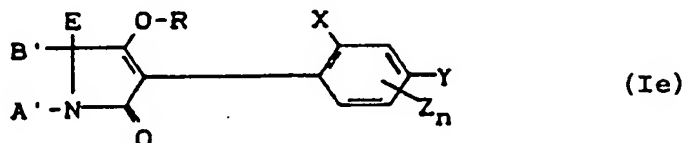
R⁶-Hal (VIII)

in which

R⁶ has the meaning given in Claim 1

and

Hal represents chlorine, bromine or iodine, or in that, to obtain compounds of the formula (Ie)



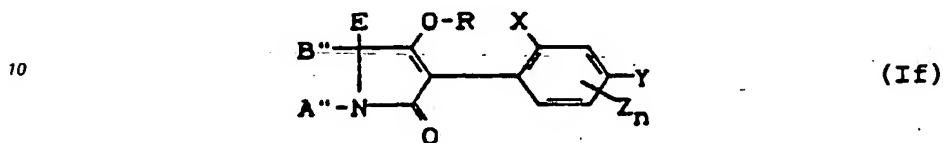
in which

R, X, Y, Z and n have the meaning given in Claim 1,

E represents hydrogen

and

5 A' and B' together represent $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{SO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ or $\text{CH}_2-\text{SO}-\text{CH}_2-$,
compounds of the formula (If)



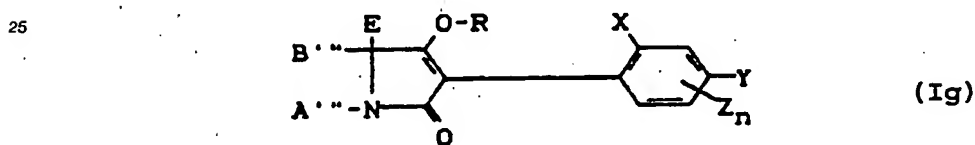
15 in which

R, X, Y, Z and n have the meaning given in Claim 1,

E represents hydrogen

and

20 A'' and B'' together represent $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ or $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$,
are reacted with approximately equimolar amounts of an oxidant, if appropriate in the presence of a
diluent,
or in that, to obtain compounds of the formula (Ig)



30

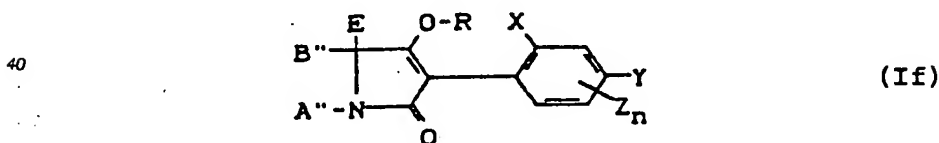
in which

R, X, Y, Z and n have the meaning given in Claim 1,

E represents hydrogen

and

35 A''' and B''' together represent $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ or $-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{CH}_2-$,
compounds of the formula (If)



45 in which

R, X, Y, Z and n have the meaning given in Claim 1,

E represents hydrogen

and

50 A'' and B'' together represent $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ and $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$,
are reacted with at least twice the equimolar amounts of an oxidant, if appropriate in the presence of a
diluent.

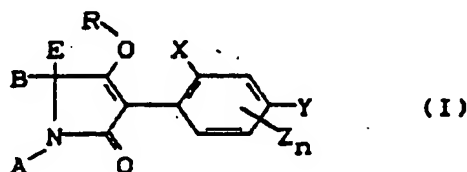
55 5. Insecticidal, acaricidal and herbicidal agents, characterized in that they contain at least one 3-arylpyrrolidine-2,4-dione derivative of the formula (I).

6. Method of combating insects and/or arachnids and/or weeds, characterized in that 3-arylpyrrolidine-2,4-dione derivatives of the formula (I) are allowed to act on insects and/or arachnids and/or weeds and/or their environment.

7. Use of 3-arylpyrrolidine-2,4-dione derivatives of the formula (I) for combating insects and/or arachnids and/or weeds.
8. Process for the preparation of insecticidal and/or acaricidal and/or herbicidal agents, characterized in that 3-arylpyrrolidine-2,4-dione derivatives of the formula (I) are mixed with extenders and/or surface-active agents.

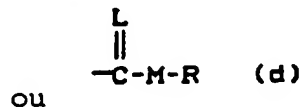
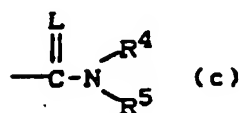
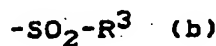
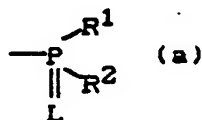
Revendications

1. Dérivés de 3-aryl-pyrrolidine-2,4-diones répondant à la formule (I)



dans laquelle

- A représente un groupe alkyle en C₁-C₁₂ à chaîne droite ou ramifiée portant éventuellement un ou plusieurs substituants halogéno identiques ou différents, un groupe alcényle en C₃-C₈, un groupe alcynyle en C₃-C₈, un groupe alcoxy(en C₁-C₁₀)alkyle en C₂-C₈, un groupe polyalcoxy(en C₁-C₈)alkyle en C₂-C₈, un groupe alkyl(en C₁-C₁₀)thioalkyle en C₂-C₈, un groupe cycloalkyle contenant 3 à 8 atomes cycliques, qui peut être interrompu par un atome d'oxygène et/ou par un atome de soufre, ou encore un groupe aryl(alkyle en C₁-C₆) qui porte éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents halogéno, alkyl en C₁-C₆, halogénalkyle en C₁-C₆, alcoxy en C₁-C₆, nitro,
- B et E représentent, chacun indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₂ à chaîne droite ou ramifiée, un groupe alcoxyalkyle en C₁-C₈,
- ou bien
- A et B forment, avec l'atome d'azote respectivement l'atome de carbone auquel ils sont liés, un cycle tétra- à octogonal, qui peut être interrompu par un atome de soufre, par un groupe sulfoxyde ou par un groupe sulfonyl,
- X représente un groupe alkyle en C₁-C₆, un atome d'halogène ou un groupe alcoxy en C₁-C₆,
- Y représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₆, un atome d'halogène, un groupe alcoxy en C₁-C₆, un groupe halogénalkyle en C₁-C₃,
- Z représente un groupe alkyle en C₁-C₆, un atome d'halogène, un groupe alcoxy en C₁-C₆,
- n représente un nombre de 0 à 3,
- R représente les groupes



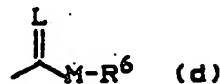
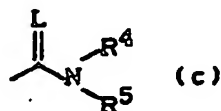
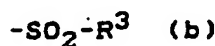
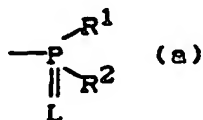
dans lesquels

- L et M représentent respectivement un atome d'oxygène ou atome de soufre,
R¹, R² et R³ représentent, chacun indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C₁-C₈

portant éventuellement un ou plusieurs substituants halogéno identiques ou différents, un groupe alcoxy en C₁-C₈, un groupe alkyl(en C₁-C₈)amino, un groupe dialkyl(en C₁-C₈)amino, un groupe alkyl(en C₁-C₈)thio, un groupe alcényle(en C₂-C₅)thio, un groupe alcynyle(en C₂-C₅)thio, un groupe cycloalkyl(en C₃-C₇)thio; un groupe benzyle, un groupe phénoxy, un groupe phénylthio ou un groupe phényle portant éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents halogéno, nitro, cyano, alcoxy en C₁-C₄, halogénalcoxy en C₁-C₄, alkyl(en C₁-C₄)thio, halogénalkyl(en C₁-C₄)thio, alkyle en C₁-C₄, halogénalkyle en C₁-C₄,
 5 R⁴ et R⁵ représentent, chacun indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C₁-C₂₀ portant éventuellement un ou plusieurs substituants halogéno identiques ou différents, un groupe alcoxy en C₁-C₂₀, un groupe alcényle en C₂-C₈, un groupe alcoxy(en C₁-C₂₀)alkyle en C₁-C₂₀; un groupe phényle portant éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents halogéno, halogénalkyle en C₁-C₂₀, alkyle en C₁-C₂₀ ou alcoxy en C₁-C₂₀; un groupe benzyle portant éventuellement un
 10 ou plusieurs substituants identiques ou différents halogéno, alkyle en C₁-C₂₀, halogénalkyle en C₁-C₂₀ ou alcoxy en C₁-C₂₀; ou encore représentent ensemble un noyau alkylène en C₂-C₆ éventuellement interrompu par un atome d'oxygène,
 15 R₆ représente un groupe alkyle en C₁-C₂₀ portant éventuellement un ou plusieurs substituants halogéno identiques ou différents, qui peut être interrompu par un atome d'oxygène; un groupe phényle portant éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents halogéno, halogénalkyle en C₁-C₂₀, alcoxy en C₁-C₂₀; un groupe benzyle portant éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents halogéno, halogénalkyle en C₁-C₂₀ ou alcoxy en C₁-C₂₀; un groupe alcényle en C₂-C₈ ou encore un groupe alcynyle en C₂-C₅,
 20 ainsi que les formes pures des énantiomères des composés de formule (I), avec cette mesure que L et M ne représentent pas simultanément un atome d'oxygène.
 25

2. Dérivés de 3-aryl-pyrrolidine-2,4-diones de formule (I) selon la revendication 1, dans laquelle

30 A représente un groupe alkyle en C₁-C₁₀ à chaîne droite ou ramifiée portant éventuellement un ou plusieurs substituants halogéno identiques ou différents, un groupe alcényle en C₃-C₆, un groupe alcynyle en C₃-C₆, un groupe alcoxy(en C₁-C₈)alkyle en C₂-C₈, un groupe polyalcoxy(en C₁-C₆)alkyle en C₂-C₆, un groupe alkyl(en C₁-C₈)thioalkyle en C₂-C₆, un groupe cycloalkyle contenant 3 à 7 atomes cycliques, qui peut être interrompu par 1-2
 35 atomes d'oxygène et/ou de soufre, ou encore un groupe aryl(alkyle en C₁-C₄) qui porte éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents halogéno, alkyle en C₁-C₄, halogénalkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, nitro,
 B, E représentent, chacun indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₀ à chaîne droite ou ramifiée, un groupe alcoxyalkyle en C₁-C₆,
 40 ou bien
 A et B forment, avec l'atome d'azote respectivement l'atome de carbone auquel ils sont liés, un cycle tétra- à heptagonal, qui peut être interrompu par un atome de soufre, par un groupe sulfoxyde ou par un groupe sulfonyle,
 X représente un groupe alkyle en C₁-C₄, un atome d'halogène ou un groupe alcoxy en C₁-C₄,
 45 Y représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₆, un atome d'halogène, un groupe alcoxy en C₁-C₄, un groupe halogénalkyle en C₁-C₂,
 Z représente un groupe alkyle en C₁-C₄, un atome d'halogène, un groupe alcoxy en C₁-C₄,
 n représente un nombre de 0 à 3,
 50 R représente les groupes



dans lesquels

L et M

R¹, R² et R³

représentent respectivement un atome d'oxygène ou atome de soufre, représentent, chacun indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C₁-C₆ portant éventuellement un ou plusieurs substituants halogéno identiques ou différents, un groupe alcoxy en C₁-C₆, un groupe alkyl(en C₁-C₆)amino, un groupe dialkyl(en C₁-C₆)amino, un groupe alkyl(en C₁-C₆)thio, un groupe alcényl(en C₃-C₄)thio, un groupe alcynyl(en C₂-C₄)thio, un groupe cycloalkyl(en C₃-C₆)thio; un groupe benzyle, un groupe-phénoxy, un groupe phénylthio ou un groupe phényle portant éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents fluoro, chloro, bromo, nitro, cyano, alcoxy en C₁-C₃, halogénalcoxy en C₁-C₃, alkyl(en C₁-C₃)thio, halogénalkyl(en C₁-C₃)thio, alkyle en C₁-C₃, halogénalkyle en C₁-C₃,

R⁴ et R⁵

représentent, chacun indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C₁-C₂₀ portant éventuellement un ou plusieurs substituants halogéno identiques ou différents, un groupe alcoxy en C₁-C₂₀, un groupe alcényle en C₂-C₈, un groupe alcoxy-(en C₁-C₂₀)alkyle en C₁-C₂₀; un groupe phényle portant éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents halogéno, halogénalkyle en C₁-C₅, alkyle en C₁-C₅ ou alcoxy en C₁-C₅; un groupe benzyle portant éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents halogéno, alkyle en C₁-C₅, halogénalkyle en C₁-C₅ ou alcoxy en C₁-C₅;

R₆

représente un groupe alkyle en C₁-C₂₀ portant éventuellement un ou plusieurs substituants halogéno identiques ou différents, qui peut être interrompu par un atome d'oxygène; un groupe phényle portant éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents halogéno, halogénalkyle en C₁-C₅ ou alcoxy en C₁-C₅; ou encore un groupe benzyle portant éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents halogéno, halogénalkyle en C₁-C₅ ou alcoxy en C₁-C₅,

ainsi que les formes pures des énantiomères des composés de formule (I), avec cette mesure que L et M ne représentent pas simultanément un atome d'oxygène.

3. Dérivés de 3-aryl-pyrrolidine-2,4-diones de formule (I) selon la revendication 1, dans laquelle

A

représente un groupe alkyle en C₁-C₈ à chaîne droite ou ramifiée portant éventuellement un ou plusieurs substituants halogéno identiques ou différents, un groupe alcényle en C₃-C₄, un groupe alcynyle en C₃-C₄, un groupe alcoxy(en C₁-C₆)alkyle en C₂-C₄, un groupe polyalcoxy(en C₁-C₄)alkyle en C₂-C₄, un groupe alkyl(en C₁-C₆)thioalkyle en C₂-C₄, un groupe cycloalkyle contenant 3 à 6 atomes cycliques, qui peut être interrompu par 1-2 atomes d'oxygène et/ou de soufre, ou encore un groupe aryl(alkyle en C₁-C₃) qui porte éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents fluoro, chloro, bromo, méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, méthoxy, éthoxy, trifluorométhyle, nitro,

B, E

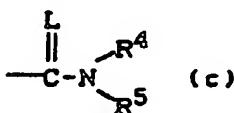
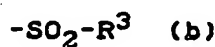
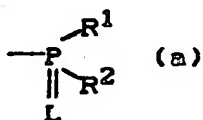
représentent, chacun indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₈ à chaîne droite ou ramifiée, un groupe alcoxyalkyle en C₁-C₄,

ou bien

A et B

forment, avec l'atome d'azote respectivement l'atome de carbone auquel ils sont liés, un cycle penta- à hexagonal, qui peut être interrompu par un atome de soufre, par un groupe sulfoxyde ou par un groupe sulfonyle,

- X représente un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe i-propyle, un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome, un groupe méthoxy ou un groupe éthoxy,
- Y représente un atome d'hydrogène, un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe propyle, un groupe i-propyle, un groupe butyle, un groupe i-butyle, un groupe tert.-butyle, un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome, un groupe méthoxy, un groupe éthoxy ou un groupe trifluorométhyle,
- Z représente un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe i-propyle, un groupe butyle, un groupe i-butyle, un groupe tert.-butyle, un atome de fluor, un atome de chlore, un atome de brome, un groupe méthoxy ou un groupe éthoxy,
- n représente un nombre de 0 à 3,
- R représente les groupes



dans lesquels

L et M

R¹, R² et R³

représentent respectivement un atome d'oxygène ou atome de soufre, représentent, chacun indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C₁-C₄ portant éventuellement un ou plusieurs substituants fluoro ou chloro identiques ou différents, un groupe alcoxy en C₁-C₄, un groupe alkyl(en C₁-C₄)amino, un groupe dialkyl(en C₁-C₄)amino, un groupe alkyl(en C₁-C₄)thio; un groupe benzyle, un groupe phénoxy, un groupe phénylthio ou un groupe phényle portant éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents fluoro, chloro, bromo, nitro, cyano, alcoxy en C₁-C₂, fluoralcoxy en C₁-C₄, chloralcoxy en C₁-C₂, alkyl(en C₁-C₂)thio, fluoralcyl(en C₁-C₂)thio, chloralcyl(en C₁-C₂)thio, alkyle en C₁-C₃,

R⁴ et R⁵

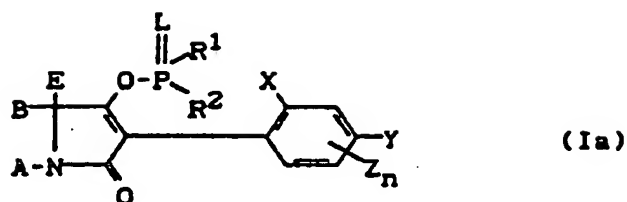
représentent, chacun indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle en C₁-C₁₀ portant éventuellement un ou plusieurs substituants fluoro, chloro, bromo identiques ou différents, un groupe alcoxy en C₁-C₁₀, un groupe alcoxy(en C₁-C₁₀)alkyle en C₁-C₁₀; un groupe phényle portant éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents fluoro, chloro, bromo, halogénalkyle en C₁-C₂₀, alkyle en C₁-C₂₀ ou alcoxy en C₁-C₄; un groupe benzyle portant éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents fluoro, chloro, bromo, alkyle en C₁-C₄, halogénalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄,

R₆

représente un groupe alkyle en C₁-C₁₀ portant éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents fluoro, chloro, bromo, qui peut être interrompu par un atome d'oxygène; un groupe phényle portant éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents fluoro, chloro, bromo, un groupe halogénalkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄; ou encore un groupe benzyle portant éventuellement un ou plusieurs substituants identiques ou différents fluoro, chloro, bromo; halogénalkyle en C₁-C₄ ou alcoxy en C₁-C₄,

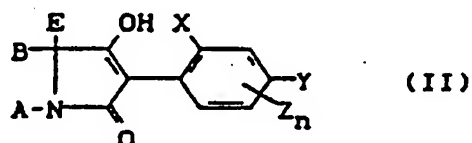
ainsi que les formes pures des énantiomères des composés de formule (I), avec cette mesure que L et M ne représentent pas simultanément un atome d'oxygène.

4. Procédé pour la préparation de dérivés de 3-arylpyrrolidin-2,4-diones de formule (I) selon la revendication 1 caractérisé en ce que, pour obtenir des composés de structure (Ia)



10 dans laquelle

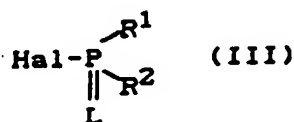
A, B, E, L, X, Y, Z, R¹ et R² et n ont la signification indiquée à la revendication 1,
on fait réagir des 3-aryl-pyrrolidine-2,4-diones de formule (II), respectivement leurs énoles



20

dans laquelle

A, B, E, X, Y, Z et n ont la signification indiquée à la revendication 1,
avec des composés phosphorés répondant à la formule générale (III)



30

dans laquelle

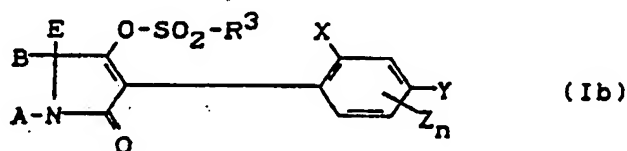
L, R¹ et R² ont la signification indiquée à la revendication 1,
et

Hal représente un atome d'halogène,

35

éventuellement en présence d'un diluant et éventuellement en présence d'un agent neutralisateur d'acides,

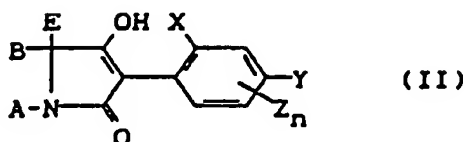
ou bien en ce que, pour obtenir des composés de formule (Ib),



45

dans laquelle

A, B, E, X, Y, Z, R³ et n ont la signification indiquée à la revendication 1,
on fait réagir des composés de formule (II)

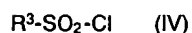


55

dans laquelle

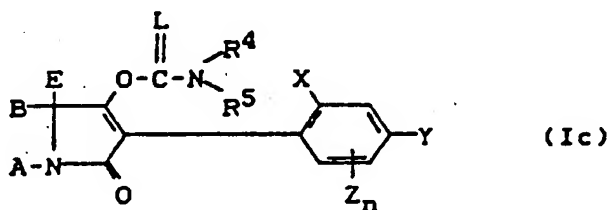
A, B, E, X, Y, Z et n ont la signification indiquée à la revendication 1,

avec des chlorures d'acides sulfoniques répondant à la formule générale (IV)



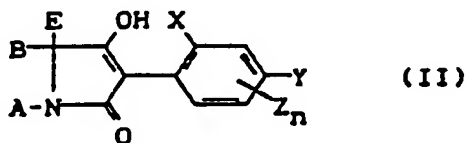
dans laquelle

R^3 a la signification indiquée à la revendication 1, éventuellement en présence d'un diluant et éventuellement en présence d'un agent neutralisateur d'acides, ou bien en ce que, pour obtenir des composés de formule (Ic)



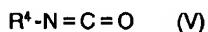
dans laquelle

A, B, E, L, X, Y, Z, R^4 et R^5 et n ont la signification indiquée à la revendication 1, on fait réagir des composés de formule (II)



dans laquelle

A, B, E, X, Y, Z et n ont la signification indiquée à la revendication 1, α) avec des isocyanates répondant à la formule générale (V)

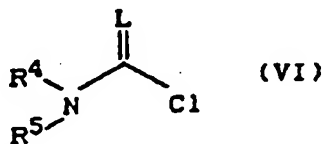


dans laquelle

R^4 a la signification indiquée à la revendication 1,

éventuellement en présence d'un diluant et éventuellement en présence d'un catalyseur, ou

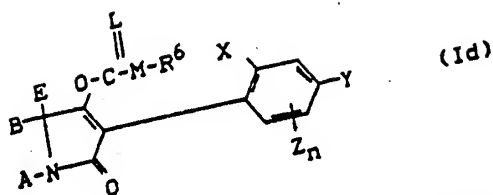
β) avec des chlorures d'acide carbamique ou avec des chlorures d'acide thiocarbamique répondant à la formule générale (VI)



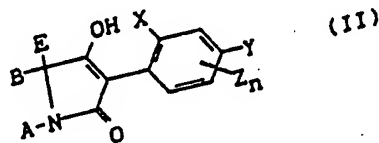
dans laquelle

L, R^4 et R^5 ont la signification indiquée à la revendication 1, éventuellement en présence d'un diluant et éventuellement en présence d'un agent neutralisateur d'acides,

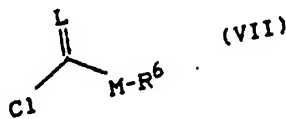
ou bien en ce que, pour obtenir des composés de formule (Id)



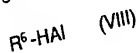
dans laquelle
A, B, E, L, M, R⁶, X, Y, Z et n ont la signification indiquée à la revendication 1,
on fait réagir des composés de formule (II)



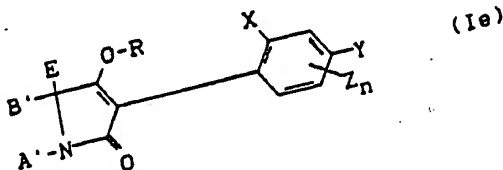
dans laquelle
A, B, E, X, Y, Z et n ont la signification indiquée à la revendication 1,
α) avec des esters chloromonothioformiques ou avec des esters chlorodithioformiques répondant à la formule générale (VII)



dans laquelle
L, M, R⁶ ont la signification indiquée à la revendication 1,
éventuellement en présence d'un diluant et éventuellement en présence d'un agent neutralisateur d'acides, ou
β) avec du sulfure de carbone et ensuite, avec des halogénures d'alkyle répondant à la formule générale (VIII)



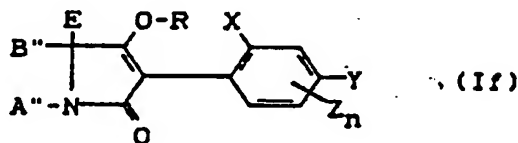
dans laquelle
R⁶ a la signification indiquée à la revendication 1,
et
Hal représente un atome de chlore, un atome de brome, un atome d'iode,
ou bien en ce que, pour obtenir des composés de formule (Ie),



dans laquelle
R, X, Y, Z et n ont la signification indiquée à la revendication 1,
E représente un atome d'hydrogène

et

A', B' représentent ensemble -CH₂-CH₂-SO-CH₂-, -CH₂-SO-CH₂-CH₂- ou -CH₂-SO-CH₂-,
on fait réagir des composés de formule (If)



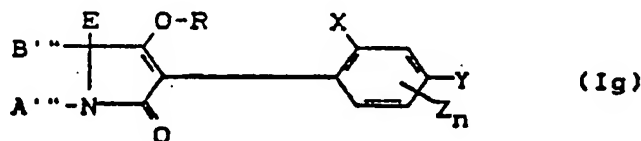
dans laquelle

R, X, Y, Z et n ont la signification indiquée à la revendication 1,

E représente un atome d'hydrogène

et

A'', B'' représentent ensemble -CH₂-CH₂-S-CH₂-, -CH₂-S-CH₂-CH₂- ou -CH₂-S-CH₂-,
avec des quantités approximativement équimolaires d'un agent d'oxydation éventuellement en présence d'un diluant,
ou bien en ce que, pour obtenir des composés de formule (Ig),



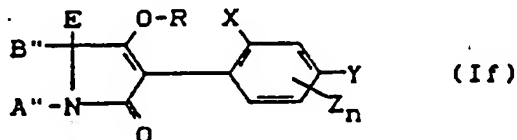
dans laquelle

R, X, Y, Z et n ont la signification indiquée à la revendication 1,

E représente un atome d'hydrogène

et

A''', B''' représentent ensemble -CH₂-CH₂-SO₂-CH₂-, -CH₂-SO₂-CH₂-CH₂- ou -CH₂-SO₂-CH₂-,
on fait réagir des composés de formule (If)



dans laquelle

R, X, Y, Z et n ont la signification indiquée à la revendication 1,

E représente un atome d'hydrogène

et

A'', B'' représentent ensemble -CH₂-CH₂-S-CH₂-, -CH₂-S-CH₂-CH₂- et -CH₂-S-CH₂-,
avec des quantités au moins deux fois équimolaires d'un agent d'oxydation, éventuellement en présence d'un diluant.

5. Insecticides, acaricides et herbicides caractérisés par une teneur en au moins un dérivé de 3-aryl-pyrrolidine-2,4-dione de formule (I).
6. Procédé pour lutter contre les insectes et/ou contre les arachnides et/ou contre les mauvaises herbes, caractérisé en ce qu'on laisse agir des dérivés de 3-aryl-pyrrolidine-2,4-diones de formule (I) sur des insectes et/ou sur des arachnides et/ou sur des mauvaises herbes et/ou sur leur biotope.
7. Utilisation de dérivés de 3-aryl-pyrrolidine-2,4-diones de formule (I) pour lutter contre les insectes et/ou les arachnides et/ou les mauvaises herbes.

8. Procédé pour la préparation d'insecticides et/ou d'acaricides et/ou d'herbicides, caractérisé en ce qu'on mélange des dérivés de 3-aryl-pyrrolidine-2,4-diones de formule (I) avec des diluants et/ou avec des agents tensioactifs.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55